

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS



**Estudio de fotocatalizadores avanzados con actividad
bajo iluminación solar para la fotogeneración de
hidrógeno.**

Memoria presentada por Olga Fontelles Carceller para optar al título de
Doctora en Ciencias Químicas.

Directores:

Dra. Anna E. Kubacka

Prof. José Carlos Conesa Cegarra



Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

Madrid, 2018

Autora: Olga Fontelles Carceller

Licenciada en Química por la Universidad Jaume I de Castellón, España.

Master en Química Aplicada por la Universidad Jaume I de Castellón, España.

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis Doctoral no habría podido realizarse sin la ayuda y el apoyo de muchas personas que me han acompañado en este camino, a todas ellas quiero expresarles mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis la Dra. Anna Kubacka y el Prof. José Carlos Conesa Cegarra, por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto que me ha permitido crecer como científica y como persona, por su confianza, su apoyo y los conocimientos que me han aportado en el ámbito de la fotocatalisis. No puedo sino agradecer de manera especial al Prof. Marcos Fernández García por toda la ayuda recibida a lo largo de esta tesis, por guiarme y apoyarme durante todo el proceso, por todo lo que me ha enseñado, por su disponibilidad y por motivarme con su ejemplo de pasión por la ciencia. A los tres, gracias por el trato cercano y amable que me habéis dado.

Me gustaría expresar mi agradecimiento al Prof. David Tudela Moreno, por aceptar ser tutor de esta tesis doctoral y por estar disponible siempre que lo he necesitado.

En el grupo de Sistemas Avanzados en Catálisis Heterogénea donde he realizado esta tesis he tenido la oportunidad de conocer a gente maravillosa de diferentes lugares. A mi gran compañero de laboratorio, Uriel, gracias por ayudarme siempre que lo he necesitado, especialmente estos últimos meses, estoy convencida de que sin tu ayuda y tu gran apoyo la escritura de esta tesis hubiera sido mucho más difícil. Gracias por tu paciencia en mis momentos de estrés y por animarme cuando me he venido abajo...Y, por supuesto, por demostrarme que, aunque haya kilómetros de por medio las grandes amistades siempre están ahí. A mi otro compañero de laboratorio, Mario, tu estuviste a mi lado al inicio de esta tesis doctoral, y como los inicios no siempre son fáciles quiero agradecerte tu ayuda especialmente en esos momentos, gracias por las horas de laboratorio juntos, por lo que me enseñaste y por los ratos de risas y bailes latinos. Gracias al resto de mis compañeros y amigos del laboratorio: Ana, Fernanda y Weiyi, personas con las que, a pesar de haber estado solo unos meses juntos, he creado una bonita amistad. Gracias por el cariño que me habéis dado y por los momentos vividos fuera y dentro del laboratorio. A los que habéis llegado en la última

parte de esta etapa, Maria, Mario mex, Kostas e Irene, gracias por vuestras palabras de ánimo en este proceso de escritura de la tesis. Gracias a todos los que habéis ido pasando por el laboratorio durante estos años, porque de cada uno de vosotros he aprendido algo nuevo, especialmente de esa diferencia de culturas que tanto enriquece, por todo ello os quiero dar las gracias también.

El desarrollo de esta tesis doctoral ha supuesto muchas horas de laboratorio y de escritura, pero también han sido igual de importantes esas horas fuera del ICP. Por ello, quiero agradecer especialmente al “Grupito del ICP”: Ana, Irene, Mariela, Lucía, Fernanda, Jose Luis, Mario, Pablo, Fernando, Weiyi, Javier y Vidal. Gracias por las cenas, comidas, viajes, fiestas y sobretodo...las risas. Sois personas increíbles, me habéis aportado una alegría y un cariño en poco tiempo que me han dado mucha vida y sé que, aunque ahora estemos cada uno por un lado aún nos quedan muchas experiencias por vivir juntos. Gracias también por vuestros ánimos durante este proceso de tesis. No me puedo olvidar de Rafa, Alba y Hakim, personas con las que compartí buenos momentos al inicio de esta tesis y me han seguido dando ánimos a lo largo de la misma. Al igual que “los Álvares”, que en los pequeños ratos que nos veíamos siempre me habéis preguntado y animado con la tesis. Y, finalmente, una de las personas más especiales que he conocido, mi amiga taiwanesa Christine. Gracias por tu sonrisa permanente, tu cariño, tus detalles y en definitiva por tu amistad a pesar de la distancia. Por todo ello, estoy muy agradecida de haber realizado el doctorado en el ICP.

También deseo destacar y agradecer la labor de la Unidad de Apoyo, el personal de mantenimiento y almacén del ICP, cuyo trabajo ha contribuido enormemente al desarrollo de esta investigación.

Gracias también a los miembros del tribunal, por su interés y disposición para participar en la evaluación de esta tesis.

Hace años decidí hacer la carrera de Licenciatura en Química en la UJI (Castellón), y fue ese amor por la química lo que me ha llevado hasta aquí. Esa curiosidad e interés por la química me unió a personas con ese mismo sentimiento, “mis químicos”. En primer lugar, quiero agradecer a mi amiga inseparable durante los años de carrera, Elena, por todas las horas de estudio juntas, por estar siempre dispuesta a ayudarme cuando lo

he necesitado y por todos los buenos momentos que esta amistad de iliums nos ha traído. A Sara, Emma, Lidón y Miguel Angel...gracias por todos los San Alberto, momentos de biblioteca preparando exámenes, fiestas y esta amistad que mantenemos a pesar de no poder vernos todo lo que nos gustaría. Gracias por vuestro apoyo también. Especialmente, quiero agradecer a Lidón por haberme enviado aquel correo por el cual he podido tener la oportunidad de realizar esta tesis. Gracias por pensar en mí.

El Máster en Química aplicada que realicé me ayudó a ampliar mis conocimientos sobre la química de los materiales, pero también me permitió forjar buenas amistades. Ivan, gracias por nuestras charlas, con tus consejos sobre la vida y sobre el ámbito laboral, y por tu gran amistad. Michelle, hay amistades que son especiales y sé que la nuestra lo es, gracias por tus bonitas palabras siempre, por todo lo que has hecho por mí, por ser mi *compi de lab* durante el máster, pero sobretodo, mi gran amiga de aventuras. A Ivan, Michelle, Livio, Marc, Miriam, Ester...y toda la gente que falta del grupo de Química Inorgánica de la Uji, gracias por tantos buenos momentos juntos, llenos de risas e ilusión, hicisteis que ese año fuera inolvidable y os estaré siempre agradecida por ello. No me puedo olvidar de Anita y Laura, mis chicas, siempre decimos que parece que somos amigas de toda la vida...gracias por entenderme y estar ahí siempre. A Iñigo, a quien conocí en mi breve estancia en el ICMN-CSIC (Madrid), fuiste un profesor 10, gracias por todo lo que aprendí contigo y por no ser solo un profesor sino también un amigo.

Quiero agradecer también a las personas que llevan años a mi lado y cuyo apoyo incondicional ha sido también importante para mí en estos años de doctorado. A mis mejores amigas de toda la vida: María, Marta E. y Marta C., gracias por estar ahí siempre que os he necesitado, por vuestro cariño y ánimo constante y por todos los años de amistad que tanto significan para mí. También a mis amigas Caty, Maribel y Carmen, por demostrarme que las amistades del cole si son buenas son duraderas, gracias por estar en los momentos clave de mi vida, así como por vuestro apoyo en esta etapa. Y al resto de amig@s que de alguna manera me habéis apoyado durante esta etapa os doy las gracias también.

Y, por último, me gustaría expresar mi más profunda gratitud hacia las personas más importantes de mi vida, mi familia. Ellos son mi motor, los que me dan fuerzas siempre y por los que todo vale la pena. Gracias a mis primos, porque, aunque sois pequeños una sonrisa o un abrazo vuestro me llena de vida e ilusión. A mis tios y abuelita, gracias por haberme cuidado y querido tanto siempre. A Vidal, mi compañero de vida, mi gran apoyo, mi amigo...gracias por todo lo que haces por mí, por cuidarme tanto, por haber tenido tanta paciencia conmigo este último año, por regalarme momentos tan bonitos y por ayudarme tanto en los malos, en definitiva, gracias por hacerme feliz. A mi hermano Javier, mi "otro yo", gracias por estar a mi lado siempre y porque, aunque eres el pequeño, de ti he aprendido mucho sobre la vida y sobre mí misma, gracias por confiar en mí incluso más de lo que yo lo hago muchas veces y por intentar sacar lo mejor de mí. Y a mis padres, para los que no voy a tener palabras suficientes para agradecerlos todo lo que habéis hecho por nosotros, gracias por el gran ejemplo de constancia y trabajo duro que nos habéis dado, por preocuparos para que tuviéramos lo mejor, por creer en mí siempre, y porque si he conseguido llegar hasta aquí ha sido en gran parte gracias a vosotros. Pero, sobre todo, gracias por los incansables ánimos y por vuestro amor incondicional.

A todos, GRACIAS...

RESUMEN

En este trabajo de investigación se muestra el estudio de diversos fotocatalizadores basados en TiO_2 mediante un proceso fotocatalítico en fase líquida, el foto-reformado de alcoholes para la obtención de H_2 , utilizando tanto luz UV como Visible. Los sistemas utilizados han sido: P25 comercial, TiO_2 puro y TiO_2 dopado con Nb. Para la obtención de TiO_2 puro y de Nb- TiO_2 , conteniendo ambos solo fase anatasa, se utilizó un método de microemulsión inversa y posteriormente se depositó Pt en ambos casos utilizando un método de reducción química, actuando así el Pt como co-catalizador. Los fotocatalizadores de Nb- TiO_2 /Pt presentan una actividad catalítica mejorada respecto a sus respectivas muestras de referencia.

La caracterización de los materiales mediante diferentes técnicas ha permitido el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y superficiales de los fotocatalizadores. Las técnicas utilizadas fueron; difracción de rayos X, espectroscopía ultravioleta-visible, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. La interpretación del comportamiento fotocatalítico se ha basado en los resultados de dichas técnicas, así como en estudios espectroscópicos in-situ de resonancia paramagnética electrónica y espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier.

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales se evaluaron a partir de la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica determinada en su definición más estricta. Para la obtención de la eficiencia cuántica ha sido necesario el estudio de las propiedades ópticas del sistema, así como el uso de un modelado matemático para obtener valores precisos de dicha eficiencia. Los mejores resultados de actividad fotocatalítica en fase líquida se han obtenido con los fotocatalizadores preparados con una relación Pt:agente reductor de 1:5 y un contenido de 2,5% molar de Nb para el sistema de TiO_2 dopado. Para el caso de las muestras con Pt de la serie de P25 bajo luz UV la eficiencia cuántica varía unas 3,5 veces dentro de la serie de catalizadores, observándose también que el Pt aumenta el rendimiento del P25 en dos órdenes de magnitud. En lo referente al sistema de TiO_2 dopado con Nb, el factor de mejora de la eficiencia cuántica de la muestra de 2,5% de Nb respecto a su referencia de TiO_2 fue de 6,5 bajo

luz UV y 15 bajo luz visible, mostrando estas muestras dopadas una notable actividad bajo luz visible debido a la presencia de Nb. Finalmente, para sistemas Nb-TiO₂/Pt se ensayaron tres alcoholes como agentes de sacrificio: metanol, etanol e isopropanol; obteniéndose la mejor producción de hidrógeno en el caso del metanol. Para todas las condiciones experimentales probadas con los tres alcoholes, el factor de mejora de la eficiencia cuántica para las muestras dopadas con 2,5% de Nb respecto a sus referencias de TiO₂-Pt se encuentra entre 1,8 y 2,8 bajo luz UV, mientras que para luz visible está entre 3,6 y 6. En la interpretación de la foto-producción de hidrógeno de este último estudio ha sido importante tener en cuenta la selectividad en la oxidación de las biomoléculas, para así establecer una correlación entre la actividad y el potencial de oxidación del alcohol.

INDICE

1. Introducción general	1
1.1. Estructura de la memoria	1
1.2. Justificación de la temática y objetivos	2
1.3. Aportación original del autor	6
1.4. Presentación de los artículos	7
2. Marco teórico	9
2.1. Antecedentes y estado actual del tema	9
2.2. El Hidrógeno	11
2.3. Fotocatálisis Heterogénea	15
2.4. Fotocatalizadores semiconductores	16
2.5. Dióxido de Titanio	21
2.5.1. Fases.....	24
2.5.2. Modificaciones	28
2.5.3. El co-catalizador	37
2.6. Proceso de disociación fotocatalítica del agua	45
2.7. Proceso de reformado fotocatalítico de orgánicos	47
2.7.1. Agentes de sacrificio	53
2.7.2. Factores que influyen en el foto-reformado de alcoholes	59
2.8. Eficiencia cuántica y modelado	64
3. Trabajos que integran la memoria	68
4. Resumen global de los resultados y discusión	116
5. Bibliografía	147
6. Conclusiones generales	167

1. Introducción general

1.1. Estructura de la memoria

El procedimiento relativo al tribunal, defensa y evaluación de la tesis doctoral en la Universidad Autónoma de Madrid, aprobado por el Consejo de Gobierno de 1 de junio de 2012, permite presentar la tesis doctoral como un compendio de publicaciones. Para ello, se requiere tener publicados o admitidos para su publicación un mínimo de 3 artículos que deberán ser artículos en revistas científicas de reconocido prestigio o en libros editados de importancia justificada. El ejemplar de la Tesis Doctoral debe incluir una introducción general que presente los trabajos compendiados, justifique la temática y explique la aportación original del autor; así como un resumen global de los resultados obtenidos, de la discusión de estos y de las conclusiones finales. Además, se ha de incluir una copia completa de los artículos.

Este trabajo de Tesis Doctoral responde a los requisitos anteriores y está estructurado sobre tres artículos científicos en torno al tema de fotocatalizadores avanzados con actividad bajo iluminación solar para la fotogeneración de hidrógeno, que han sido publicados en revistas de difusión internacional. A continuación, se presentan los trabajos publicados.

➤ O. Fontelles-Carceller, M. J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J. C. Conesa, M. Fernández-García, and A. Kubacka.

“Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts”.

J. Catal., vol. 347, pp. 157–169, Mar. 2017.

DOI: 10.1016/j.jcat.2017.01.012

- O. Fontelles-Carceller, M. J. Muñoz-Batista, J. C. Conesa, M. Fernández-García, and A. Kubacka.

“UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency”.

Appl. Catal. B Environ., vol. 216, pp. 133–145, Nov. 2017.

DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.05.022

- O. Fontelles-Carceller, M. J. Muñoz-Batista, J. C. Conesa, A. Kubacka, and M. Fernández-García.

“H₂ photo-production from methanol, ethanol and 2-propanol: Pt-(Nb)TiO₂ performance under UV and visible light”.

Mol. Catal., vol. 446, pp. 88–97, Feb. 2018.

DOI: 10.1016/j.mcat.2017.12.023

1.2. Justificación de la temática y objetivos

Los sistemas fotocatalíticos basados en TiO₂ como catalizador han conseguido resultados prometedores en fotocatálisis heterogénea; este es un proceso en el que la luz, al ser absorbida en un semiconductor, excita en éste electrones desde la banda de valencia a la de conducción, generándose pares electrón-hueco que si se disocian y difunden a la superficie del material pueden transferirse en ésta al fluido circundante, provocando transformaciones químicas de posible interés. El TiO₂ es un material semiconductor que ha demostrado ser muy adecuado para este tipo de reacciones, debido a las excelentes propiedades que presenta como son su bajo coste, baja toxicidad, alta disponibilidad y excelentes propiedades químicas bajo iluminación. Sin embargo, el TiO₂ puro presenta algunas desventajas como son su ancha banda prohibida (>3.0 eV), que hace que este fotocatalizador solo pueda activarse bajo luz

UV. Este hecho impide aprovechar de una forma eficiente la mayor parte de la radiación de la luz solar que llega a la Tierra. Otra limitación que tiene es su limitada actividad fotocatalítica, debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco.

Con el fin de mejorar estos aspectos, las estrategias que se han estado siguiendo en los últimos tiempos son técnicas de modificación superficial y/o estructural del TiO_2 (también llamado titania). En cuanto a la mejora superficial, una técnica comúnmente utilizada es depositar un metal noble sobre la superficie de la titania, de forma que este metal actúa como un atrapador de electrones, mejorando la separación del par electrón-hueco y aumentando así la fotoactividad. Hay numerosos estudios que señalan que el Pt es el mejor metal noble para realizar esta función de co-catalizador. Esto se debe a que el Pt presenta un excepcional comportamiento bajo las distintas condiciones de iluminación probadas, además tiene la función de trabajo más alta entre los metales nobles y puede modular la actividad fotocatalítica debido a fenómenos físico-químicos como el tamaño y forma de las partículas, las propiedades de la interfaz metal-óxido relacionadas con la transferencia electrónica, así como propiedades de aceptor de electrones del propio metal[1]–[3]. Además, el Pt es un muy buen catalizador para varias reacciones químicas, entre ellas la de asociación de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre él para dar moléculas de H_2 (que es tema principal de esta tesis).

Respecto a la modificación estructural del TiO_2 , el dopaje es una de las técnicas más estudiadas para aumentar el rango de absorción en la región visible. Especialmente, la introducción de dopantes metálicos ha sido muy utilizada por diversos investigadores para conseguir alcanzar dicho objetivo. Dentro de los metales de transición encontramos algunos como el V, Nb, Mo, Fe o W con los que se han obtenido resultados interesantes. De entre estos metales el dopaje con Nb ha presentado, como se ve en esta tesis, resultados exitosos. Según la literatura, algunos autores indican que esto puede ser debido a que la introducción del Nb en la estructura puede desplazar la banda prohibida mostrando una notable actividad bajo luz visible, ya que, por lo general, el dopaje con cationes que ocupan posiciones de sustitución en la red es utilizado para reducir la energía de banda prohibida del TiO_2 -anatasa[4], [5]. Además la introducción de Nb mejora el transporte de carga y la movilidad de los electrones[6].

Basándonos en las modificaciones comentadas, cabe señalar que, a pesar de que se han obtenido resultados interesantes tanto de la titania con Pt como de la titania con Nb, no se han encontrado estudios en los que se haya intentado unir ambos metales con la titania. Es por esto, que en este trabajo se ha buscado desarrollar fotocatalizadores de titania dopada con Nb utilizando Pt como co-catalizador, con el fin de encontrar un material que muestre una fotoactividad mejorada tanto en el rango de luz UV como en el Visible.

La presente tesis doctoral se centra en el desarrollo de fotocatalizadores que permitan obtener H_2 a partir de la luz solar mediante un proceso fotocatalítico que sea sostenible y eficiente, de forma que se pueda permitir su potencial aplicación, con finalidades de conversión energética, a nivel industrial. Por ello, el proceso fotoquímico elegido ha sido el foto-reformado de alcoholes. En este proceso se utilizan moléculas derivadas de la biomasa como son los alcoholes, que actúan como agentes de sacrificio que reaccionan con los huecos (directamente o tras el atrapamiento de éstos por radicales OH) evitando la recombinación del par electrón-hueco y mejorando así la eficiencia del proceso respecto a la foto-disociación del agua. Si se consigue llevar el proceso hasta la oxidación total del alcohol a CO_2 , esto además tiene lugar sin la emisión de sustancias tóxicas por lo que se consigue obtener energía (en forma de H_2) mediante un proceso sostenible. Los agentes de sacrificio utilizados en este trabajo han sido el metanol, etanol e isopropanol. Se han elegido estos compuestos porque son alcoholes simples que en la mayoría de estudios encontrados en la literatura presentan unas velocidades de reacción moderadamente altas.

En este sentido, y considerando que las propiedades fotocatalíticas de los materiales dependen en gran medida del método de preparación, la síntesis de los materiales de titania dopada con Nb así como la titania de referencia se ha realizado mediante un método de microemulsión inversa, que permite tener un control del tamaño y distribución de las nanopartículas. Mientras que el Pt se ha depositado sobre la superficie del TiO_2 mediante un método de reducción química.

Los sistemas obtenidos han sido caracterizados con diversas técnicas, lo que permite explicar sus propiedades fotocatalíticas. Las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas y superficiales de los materiales sintetizados se han estudiado utilizando

diferentes técnicas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). En ocasiones los resultados experimentales derivados de las técnicas mencionadas no pueden interpretar completamente el comportamiento fotocatalítico. Respecto a esto, con ayuda de las técnicas espectroscópicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS), se ha realizado el estudio in-situ y operando tanto de las especies radicalarias activas (EPR) como de las etapas iniciales de activación de reactivos (EPR, IR) e intermedios de reacción (IR), para así poder establecer el mecanismo de reacción. Todo ello completado con un estudio de la des-excitación de carga mediante espectroscopia de fotoluminiscencia.

Por último, se han analizado las propiedades fotocatalíticas mediante el cálculo de la eficiencia cuántica. Para obtener la eficiencia cuántica ha sido necesario el estudio de las propiedades ópticas del sistema, así como el uso de un modelado matemático para obtener valores precisos de dicha eficiencia.

Basándonos en los aspectos comentados anteriormente, el objetivo general y los objetivos específicos planteados son los siguientes:

Objetivo general:

Estudiar nuevos sistemas fotocatalíticos con actividad bajo iluminación solar para la fotogeneración de hidrógeno.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar nuevos materiales nanoestructurados basados en dióxido de titanio dopado con Nb mediante microemulsión inversa, usando Pt como co-catalizador, con actividad fotocatalítica en foto-reformado de alcoholes en fase líquida bajo radiación UV y Visible.
2. Caracterizar los materiales obtenidos utilizando diferentes técnicas físico-químicas que aporten información sobre sus características estructurales, químicas, morfológicas y electrónicas para explicar el comportamiento catalítico de los sistemas.

3. Analizar la actividad de los fotocatalizadores para la generación de hidrógeno en fase líquida, bajo luz ultravioleta y visible utilizando diferentes bio-alcoholes como agentes de sacrificio. Así como el análisis de la selectividad de los productos obtenidos en las distintas reacciones.
4. Estudiar el mecanismo de reacción de la fotogeneración de hidrógeno mediante espectroscopias EPR e IR aplicadas in-situ.
5. Modelar el foto-reactor en fase líquida para la obtención del rendimiento cuántico.

1.3. Aportación original del autor

Artículo 1: “Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts”.

Dentro del tema de estudio, la doctoranda ha participado en la realización del trabajo experimental preparando los catalizadores, el sistema de reacción y el análisis de los resultados obtenidos tanto de las distintas técnicas de caracterización como de la actividad. También ha realizado los experimentos correspondientes a la técnica in-situ IR, así como las medidas de fotoluminiscencia, participando también en la valoración y discusión de todos los resultados.

Artículo 2: “UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency”.

La aportación de la doctoranda en este estudio ha sido referente a la parte de los métodos de síntesis de los catalizadores, así como del proceso de reacción fotocatalítica y la realización de las medidas de las propiedades ópticas con el posterior análisis de los resultados para la eficiencia cuántica. Analizando también todos los resultados obtenidos y realizando junto con los directores la valoración y discusión de dichos resultados.

Artículo 3: “H₂ photo-production from methanol, ethanol and 2-propanol: Pt-(Nb)TiO₂ performance under UV and visible light”.

En este trabajo, la doctoranda ha realizado toda la parte experimental; la síntesis de los fotocatalizadores, los experimentos de reacción fotocatalítica, las medidas con la técnica IR y las medidas de las propiedades ópticas. También ha analizado los productos obtenidos en las distintas reacciones detallando los mecanismos de reacción para su obtención, calculando sus selectividades y sus potenciales de oxidación. Posteriormente ha valorado los resultados para determinar los factores que influyen en la actividad y la eficiencia cuántica.

1.4. Presentación de los artículos

Artículo 1: “Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts”.

En este artículo se presenta un estudio sobre la eficiencia cuántica en la producción de H₂ mediante foto-reformado bajo irradiación UV, utilizando metanol como agente de sacrificio y P25(Evonik)-Pt como catalizador. Más concretamente, se ha buscado estudiar el control y el papel de la interfaz metal-óxido para demostrar que las propiedades de la interfaz influyen en la eficiencia cuántica. Tras los experimentos realizados, la muestra P25-5Pt ha sido con la que se han obtenido mejores velocidades de producción de H₂. Una vez analizados los resultados obtenidos, el estudio muestra que el aumento de eficiencia cuántica en un 250% puede conseguirse mediante el control de la interacción metal-óxido.

Artículo 2: “UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency”.

En este estudio se ha trabajado la interpretación de la eficiencia cuántica en el foto-reformado con metanol como agente de sacrificio bajo irradiación UV y Visible, pero en lugar de usar P25 se ha sintetizado TiO₂ dopado con Nb. El Pt ha seguido siendo el co-catalizador utilizado y se ha mantenido la misma relación platino:agente reductor

que en el artículo anterior. De los materiales Nb-TiO₂-Pt probados en los experimentos aquí realizados, se ha concluido que un óptimo de 2,5% molar de Nb hace que estos materiales mejoren su actividad respecto a la referencia TiO₂-Pt. Partiendo de esta muestra se han realizado algunos experimentos con los que poder variar parámetros hasta conseguir las condiciones óptimas para este sistema, con las que se obtendría un 6,5% y un 3,0% de eficiencia cuántica máxima para UV y Visible, respectivamente. Asimismo, se ha tratado de dar información sobre el uso de la luz solar en estos procesos fotoquímicos, obteniendo en este caso una eficiencia cuántica máxima del 3,5%.

Artículo 3: “H₂ photo-production from methanol, ethanol and 2-propanol: Pt-(Nb)TiO₂ performance under UV and visible light”.

Como se observó en el artículo anterior, el Nb-TiO₂-Pt (2,5% molar de Nb) es un fotocatalizador que funciona bien bajo las condiciones anteriormente indicadas, como son el foto-reformado de metanol bajo luz UV y Visible. En este artículo se ha querido continuar estudiando la fotoproducción de H₂ con este sistema, pero en este caso se ha realizado un estudio de comparación con tres alcoholes: metanol, etanol e isopropanol. El metanol es el alcohol con el que se han obtenido mejores resultados de producción de hidrógeno, siendo la muestra Nb-Me la que ha generado los mayores valores de eficiencia cuántica, tanto en UV (5%) como en Visible (2,5%). Este trabajo muestra que las diferencias en la actividad obtenidas para los diferentes alcoholes, así como la interpretación de los valores de las velocidades de producción y eficiencia cuántica obtenidos, dependen de la termodinámica de la interacción entre el catalizador y la molécula de sacrificio.

2. Marco teórico

2.1. Antecedentes y estado actual del tema

La mayoría de las actividades que llevamos a cabo los seres humanos en nuestra vida diaria son procesos que requieren de un aporte energético. Ésta energía puede ser obtenida de fuentes renovables o no renovables. Las fuentes energéticas más usadas son:

- *Fuentes de energía renovables:* energía hidráulica, solar, eólica, geotérmica, mareomotriz y la biomasa.
- *Fuentes de energía no renovables:* energía fósil y nuclear.

En la actualidad, se utilizan en mayor medida recursos energéticos que provienen de fuentes de energía no renovables, como son los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). Esto queda reflejado en el diagrama de la Figura 1, en ella se observa que alrededor de un 96% de la energía mundial está basada en los combustibles fósiles, siendo aproximadamente un 88% para el caso de España, cabe señalar que en ambos casos el petróleo es el combustible más utilizado[7], [8].

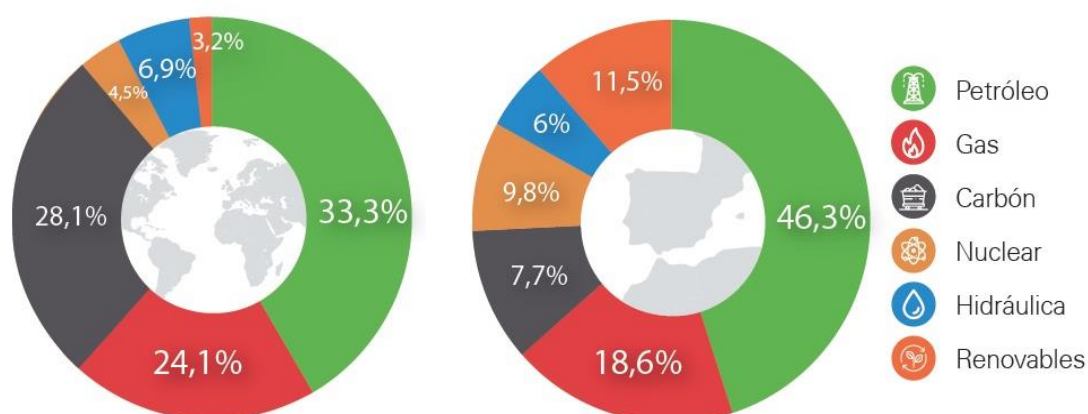


Figura 1. Consumo de energía primaria 2016; a) Mundial b) España[9].

Para obtener la energía a partir de estas fuentes es necesario realizar la combustión de los combustibles fósiles. Sin embargo, la combustión de dichos combustibles conlleva la liberación de productos tóxicos y residuos industriales al aire y vías fluviales, dando lugar a enfermedades o problemas relacionados con la contaminación, al calentamiento global y cambios climáticos anormales. Además, el incremento de la población mundial y el crecimiento industrial no regulado han llevado a acelerar el consumo de energía, lo que provocará que, al ser una fuente no renovable, las reservas se agotarán a corto-medio plazo. Esta situación requiere que se busquen estrategias alternativas, por ello, en las últimas décadas, se han realizado esfuerzos para reducir esta dependencia de los combustibles fósiles y ha aumentado el interés en tecnologías "más verdes" a partir de materias primas renovables y/o fuentes de energía renovables[7], [8], [10], [11].

Las energías renovables se caracterizan principalmente por ser fuentes de energía limpias e inagotables, y a diferencia de los combustibles fósiles presentan diversidad, abundancia y potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta. Sin embargo, algunas de estas energías tienen desventajas como el hecho de que, en el caso de la fotovoltaica o la eólica, no se pueden utilizar de una forma continua y son difíciles de acumular para su uso; sin embargo, otras como las basadas en biomasa no tienen ese problema, ya que podría haber un aporte continuo de ellas. También algunas de ellas pueden dar lugar a alteraciones del suelo, de la vegetación y su coste es restrictivo[12]. La mejor fuente de energía para un futuro sostenible es la luz solar, ya que la energía diaria promedio proporcionada por el sol (10^{22} J) cubre, con mucho, las demandas mundiales anuales actuales de energía. Por lo tanto, la energía solar presenta el mayor potencial para satisfacer las demandas futuras de energía bajo las reglas de la sostenibilidad. La luz solar es una fuente de energía renovable y esencialmente inextinguible y su almacenamiento en forma de combustible es una de las opciones más deseadas. Consta de tres componentes principales en términos de longitudes de onda: los rayos ultravioleta (UV) ($\lambda < 400$ nm), la luz visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 750$ nm) y los rayos infrarrojos ($\lambda > 750$ nm), representando el 4, 53 y 43% de la energía solar total, respectivamente[13]. Sin embargo, su principal limitación es que depende de la posición geográfica y de la temporada[14].

La necesidad de convertir la energía solar en una forma de energía más manejable como la electricidad, los productos químicos o el calor ha desencadenado una intensa investigación en este campo en las últimas décadas[15]. Se han desarrollado diferentes estrategias, como es el caso de la tecnología de células fotovoltaicas, que convierte la energía solar en energía eléctrica. Sin embargo, el principal problema sigue siendo el almacenamiento de dicha energía a gran escala. Una opción es, por ejemplo, la electrolisis de agua para generar H_2 . Otra opción es la conversión directa de energía solar en energía química produciendo combustibles renovables, lo cual se puede realizar a través de dos rutas diferentes: a) reducción de CO_2 a hidrocarburos o sus derivados oxigenados (metano, etanol, etc.) b) generación de H_2 [14].

Entre las opciones planteadas para el uso de la energía solar como combustible, la producción solar de hidrógeno como portador de energía limpia es particularmente convincente. Se han desarrollado diferentes técnicas eficientes y respetuosas con el medioambiente para producir H_2 a partir de la luz del sol. Algunas de estas técnicas, como es el caso de la fotocatálisis, están captando atención y aparecen como una propuesta tecnológica fascinante para generar combustibles mediante el almacenamiento de la energía solar[7], [10], [14], [16].

2.2. El Hidrógeno

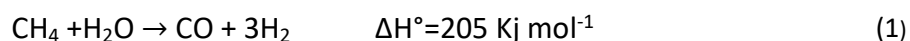
El hidrógeno se espera que sea uno de los portadores de energía más importantes que habrá en el futuro, ya que presenta algunas ventajas como combustible, como son: su alto contenido energético (3 veces mayor que el del gas natural convencional por unidad de volumen), que puede ser almacenado y transportado, y que puede convertirse en electricidad. Esto último tiene lugar mediante el uso de celdas de combustible, que son dispositivos que convierten la energía química en electricidad a través de la reacción química de los protones con oxígeno u otro agente oxidante. Durante su transformación química para liberar energía no se generan moléculas tóxicas o peligrosas, produciendo solamente agua durante su reacción de combustión. De esta forma, el hidrógeno puede considerarse una buena alternativa a los combustibles fósiles [7], [12].

Aunque es el elemento más abundante del universo, en la Tierra no está presente en su forma molecular, sino que se encuentra en combinación con otros elementos, formando en su mayoría compuestos como hidrocarburos, grasas, carbohidratos o agua, de modo que su disponibilidad para aplicaciones industriales solo puede ser el resultado de procesos de producción a partir de sustancias que lo contienen [12], [17].

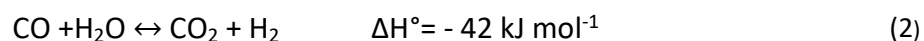
El H_2 se usa para la generación de electricidad, síntesis química y transporte [11]. En la actualidad, se usa a nivel industrial principalmente para la síntesis de amoníaco, también en los procesos de refinado petroquímico, para la purificación de hidrocarburos y aceites de azufre y nitrógeno, para la producción de metanol, reacciones de hidrogenación, producción de combustible sintético por procesos de Fischer-Tropsch, el reciclaje de dióxido de carbono, etc. Así pues, el hidrógeno no solo es un compuesto químico fundamental para muchos procesos industriales importantes, sino que se considera un vector de energía limpia atractivo para el futuro, especialmente cuando se combina con celdas de combustible eficientes [17], [18].

Más de 50 millones de toneladas métricas de H_2 se producen al año a nivel mundial [19]. Existen algunas técnicas de producción de H_2 ya maduras que incluyen procesos químicos, termoquímicos, etc., el problema es que estos utilizan los combustibles fósiles como fuente de H, ya sea durante la reacción de formación o como fuente de energía. Así pues, actualmente el H_2 se obtiene en su mayoría a partir de combustibles fósiles, con técnicas como el reformado con vapor de agua partiendo de hidrocarburos, principalmente de gas natural (85% del hidrogeno total producido), pero también puede ser de carbón o petróleo crudo [10], [17]. Casi todo el H_2 se produce mediante reformado, cuyo procedimiento general es el siguiente:

El gas natural tiene un alto contenido de metano, de manera que en el proceso de reformado se expone el gas natural con vapor de agua a una temperatura (650-950 °C) y presión (15-40 bar) altas bajo la acción de un catalizador de níquel, obteniendo como resultado de la reacción química H_2 y CO [14], [20], [21]:



Este proceso es seguido por la reacción de “water gas shift” (reacción de desplazamiento de agua) haciendo uso del CO producido en el primer paso para maximizar la producción de H₂ mediante la conversión de CO a CO₂:



Este enfoque no puede considerarse sostenible debido a la disponibilidad limitada de combustibles fósiles y a la producción de CO₂, un importante gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento global. Idealmente, un proceso eficiente de producción de H₂ debe tener en cuenta un suministro a largo plazo de la fuente de H₂, así como aspectos ambientales tales como la minimización o eliminación de cualquier producto de desecho, prestando especial atención al CO₂ o cualquier otro gas de efecto invernadero. El uso de combustibles finitos y no renovables es una técnica económicamente competitiva con otras tecnologías existentes, pero tiene serias limitaciones medioambientales como ya se ha comentado anteriormente. Por ello, hay varias tecnologías alternativas para producir H₂ de una forma sostenible. En la actualidad, solo una pequeña parte del H₂ (4%) es producido a partir de fuentes renovables y/o residuos de materias primas [21].

Los procesos foto-asistidos que hacen uso de la irradiación solar y H₂O o materias primas renovables presentan una serie de ventajas y han ganado una atención significativa en los últimos años [21]. Estudios recientes han demostrado que la producción de H₂ a partir de la luz solar es potencialmente competitiva en comparación con las metodologías convencionales basadas en recursos no renovables. En la actualidad, hay diversos procesos [10] para la producción verde de hidrógeno mediante el uso de la luz solar que están bajo investigación, tales como: la electrólisis del agua utilizando energía eléctrica fotovoltaica o eólica, la fotodescomposición del agua en H₂ y O₂, la disociación del agua a través de ciclos termoquímicos, métodos fotobiológicos o fotoquímicos y el foto-reformado de materias primas renovables. Los procesos de reformado, siendo una tecnología bien establecida y actualmente difundida para la producción de hidrógeno son muy interesantes, ya que existe la posibilidad real de un cambio de materia prima fósil a renovable. Además,

contrariamente al reformado con vapor tradicional, el proceso foto-asistido tiene lugar a temperatura ambiente y presión atmosférica[18].

Como se puede observar, las fuentes sostenibles empleadas para producir H_2 son básicamente el agua y la biomasa, ambas tienen como punto a favor que son abundantes. En este contexto, la utilización de biomasa para la producción de combustibles y su uso en sistemas de generación de energía y motores de transporte está ganando atención [21]. La transformación de la materia orgánica presente en las plantas ofrece muchas posibilidades para la producción de combustibles. Los residuos agrícolas ricos en lignocelulosas y las corrientes de aguas residuales que contienen una concentración significativa de materia orgánica degradable podrían convertirse en valiosos recursos para la generación de hidrógeno. Los materiales lignocelulósicos son los más abundantes, ya que representan una gran proporción de toda la masa vegetal en la biosfera. Estos materiales pueden obtenerse de una variedad de fuentes, como son los productos forestales (madera), subproductos agrícolas (mazorcas de maíz, cáscaras de arroz o paja de trigo) y materiales de desecho (desechos sólidos urbanos, desechos de papel o cartón). Para transformar biomasa en H_2 de una forma sostenible se realizan procesos en dos etapas: primero, el procesamiento de biomasa lignocelulósica que produce oxigenados ligeros, y posteriormente el reformado en fase acuosa de estos compuestos oxigenados para producir H_2 . Esto tiene lugar en condiciones considerablemente más suaves que los tratamientos de una etapa (gasificación y pirólisis) y consigue que la generación de H_2 a partir de la luz solar sea un proceso basado en materias primas de bajo coste[16].

No obstante, hay que decir que el método ideal para conseguir una producción de H_2 realmente sostenible es la disociación fotocatalítica del agua con energía solar, que es el gran desafío a día de hoy. Éste método será descrito más adelante [15], [22].

Aunque estas tecnologías son potencialmente mucho más sostenibles que las técnicas de producción convencionales, existen cuestiones como el aumento de escala y las limitaciones de los ciclos día/noche, así como la dependencia de la ubicación, el tiempo del día, el tiempo del año y las condiciones meteorológicas que deben ser cuidadosamente consideradas a la hora de analizar su aplicación como procesos industriales [19].

2.3. Fotocatálisis Heterogénea

El descubrimiento de tecnologías eficientes, de bajo coste y respetuosas con el medio ambiente para la producción de H_2 sería un paso clave hacia el desarrollo generalizado de una economía de hidrógeno sostenible. Es el caso de los procesos fotoquímicos, que son aquellos que emplean radiación UV o visible para generar especies reactivas, presentando una velocidad de reacción apreciablemente mayor que la misma tecnología en ausencia de radiación. Esta característica permite ahorrar energía y reactivos. En todo proceso fotoquímico se generan huecos y electrones, los cuales oxidan y reducen a especies químicas, respectivamente [23].

Un proceso fotoquímico actualmente conocido es la fotocatalisis heterogénea que, aunque aún se encuentra en fase de investigación y desarrollo, es una técnica innovadora que consiste en producir H_2 a partir de la oxidación/reducción del agua u otras especies [7]. En el caso de utilizar sustancias como los bio-alcoholes (derivados de la fermentación de la biomasa) como agentes de sacrificio, éstos se oxidan. En el proceso se utilizan semiconductores sólidos que se irradian con energía lumínica (solar natural o artificial) para generar portadores de carga (par electrón-hueco), los cuales en ausencia de oxígeno permiten la formación del H_2 . Así, la fotocatalisis heterogénea es considerada una técnica novedosa con potencial aplicación tanto en procesos relacionados con el medioambiente (tratamiento de aguas residuales), la descontaminación de aire y suelos (degradación de polímeros, eliminación de microorganismos, entre otros), así como en procesos de interés energético (producción de H_2 mediante disociación del agua o reformado) [24].

Dentro de la fotocatalisis heterogénea, cuando se utiliza agua, un agente de sacrificio de tipo alcohol y un semiconductor para generar H_2 , a este sistema global se le conoce como foto-reformado de alcoholes [10]. Este ha sido el proceso utilizado en esta tesis, donde el agente de sacrificio es oxidado para producir los H^+ , siendo el H_2 generado mediante una reacción de reducción. El fotocatalizador comúnmente utilizado en este tipo de procesos es un semiconductor, donde el tipo de energía absorbida comprende, en el caso óptimo, el intervalo de luz UV-visible-infrarrojo.

2.4. Fotocatalizadores semiconductores

Un fotocatalizador se define como una sustancia que se activa con la absorción de fotones y que contribuye a acelerar una reacción sin ser consumido. Cuando se trata de un sólido, un parámetro fundamental es el valor de la banda prohibida, pues de él dependen las características electrónicas del material: si es mayor a 4 eV se denomina dieléctrico o aislante, si es cercano o igual a cero se denomina metal o conductor, y en la situación intermedia se denomina semiconductor [21].

Los semiconductores sólidos han probado ser los fotocatalizadores más activos y universales. Durante las últimas décadas han sido utilizados para la conversión de energía solar y la purificación de aguas o el aire atmosférico. Las reacciones fotocatalíticas que tienen lugar en materiales sólidos son iniciadas por la absorción de fotones de energía $h\nu$ igual o superior a la banda prohibida del semiconductor. La energía de banda prohibida (E_g) es la diferencia energética entre la parte superior de la banda de valencia (BV) y la parte inferior de la banda de conducción (BC), en este rango no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía.

Los principales procesos que ocurren cuando una partícula de un catalizador semiconductor es irradiada, durante un proceso fotocatalítico, con energía igual o superior a la energía de banda prohibida se muestran en la Figura 2.

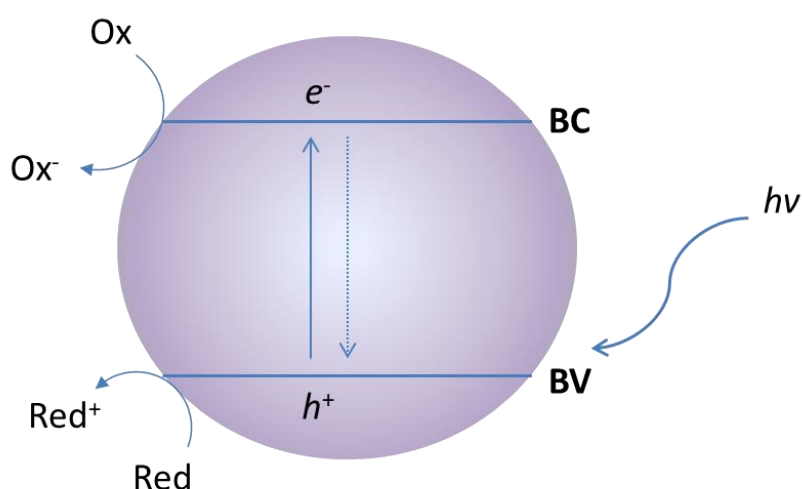


Figura 2. Procesos fotocatalíticos en una partícula de semiconductor tras la absorción de luz.

La absorción de un fotón excita un electrón desde la BV a la BC, dejando un hueco en la BV. Como resultado, se generan electrones y huecos excitados en las bandas de conducción y valencia, respectivamente, teniendo lugar así la formación de los portadores de carga, también conocidos como el par “electrón-hueco”. Una vez que los portadores de carga se han originado, los electrones pueden migrar hasta la superficie del semiconductor, pudiendo reaccionar o bien con protones para formar H_2 , o bien (en procesos de foto-oxidación de contaminantes, por ejemplo) con el oxígeno molecular adsorbido para llevar a cabo la formación de radicales oxígeno ($\cdot O_2$). Por otro lado, los huecos pueden migrar a la superficie para reaccionar con moléculas adsorbidas, tales como moléculas de agua o iones OH^- , generando radicales hidroxilo altamente reactivos ($OH\cdot$) que pueden atacar a sustratos reductores; o, incluso, podrían transferirse a éstos directamente los huecos fotogenerados. De esta manera, en la banda de valencia ocurren reacciones de oxidación mientras que en la banda de conducción se llevan a cabo procesos de reducción. Sin embargo, los portadores de carga presentan un tiempo de vida relativamente corto, tiempo en el cual deben migrar hasta los sitios activos de la superficie para reaccionar con especies adsorbidas del alcohol. Aquellos portadores de carga que no alcanzan a reaccionar se recombinan de nuevo (en la superficie o en el interior del semiconductor) liberando energía, la cual puede ser disipada en forma de calor o radiación, lo que en el segundo caso resulta en una emisión luminiscente. Cuando ocurre esto, la eficiencia global del proceso fotocatalítico disminuye y por lo tanto, la optimización de los pasos intermedios anteriormente descritos es de vital importancia para mejorar el rendimiento de la reacción fotocatalítica [21], [24]–[26].

En general, un fotocatalizador eficiente necesita tener las siguientes características[27]:

- 1) Ser capaz de absorber en la región UV-Vis del espectro solar (en esta región está concentrada alrededor del 50% de la energía solar y la mayor parte de ella se encuentra en el rango del visible) y de usar esta energía para generar pares electrón-hueco. La disponibilidad de fotocatalizadores capaces de absorber en el rango del visible del espectro electromagnético podría, en principio, garantizar la captura y almacenamiento de una parte significativa de

la energía emitida por el sol, siempre que la energía absorbida se utilice realmente para generar portadores de carga (electrones y huecos fotogenerados).

2) Ser capaz de separar al instante esos pares electrón-hueco, transfiriendo electrones y huecos a la zona de unión entre el fluido externo y el semiconductor, que es donde tienen lugar las semireacciones. Es sabido que los electrones y huecos fotogenerados pueden recombinarse, reduciendo así la eficiencia del proceso. Por ello, la incorporación en el catalizador de especies capaces de promover esta separación es necesaria para así alcanzar una eficiencia significativa.

3) Caracterizarse por una estructura electrónica que haga que las semireacciones de interés sean termodinámicamente viables. Los portadores de carga formados tras la absorción de la radiación se distribuyen en bandas electrónicas que se caracterizan por diferentes potenciales. En realidad, la capacidad de los electrones fotogenerados para reducir protones (o agua) está directamente relacionada con la posición del potencial de la banda de conducción (BC) en el fotocatalizador que los aloja, que debe ser inferior (ser la energía del electrón mayor) al del par H^+/H_2 . Al mismo tiempo, el potencial de la banda de valencia (BV), donde los huecos están presentes, tiene que ser superior al del par O_2/H_2O para la disociación del agua, o adecuado para la oxidación de las especies orgánicas en foto-reformado.

4) Caracterizarse por tener una superficie con sitios activos que hagan posible que tengan lugar esas reacciones.

5) Caracterizarse por no ser fotocorroíble en las condiciones usadas.

Para que puedan tener lugar las semirreacciones involucradas en un proceso fotocatalítico, las bandas deben de estar situadas de la siguiente manera: la parte inferior de la banda de conducción debe ser más negativa que el potencial redox de H^+/H_2 (0 V) vs ENH, mientras que la parte superior de la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial redox de O_2/H_2O (1,23 V vs ENH) o del correspondiente valor del agente sacrificial utilizado. Una vez absorbida la luz y formado el par electrón-

hueco, los electrones se pueden transferir desde la BC a los sitios activos donde están las especies que van a ser reducidas (H^+) y los huecos pueden ir desde la BV a las especies adsorbidas, como son el alcohol y el agua, para oxidarlas. Una vez que se completan estos procesos, el semiconductor vuelve a su estado inicial y el ciclo fotocatalítico se completa [13], [26].

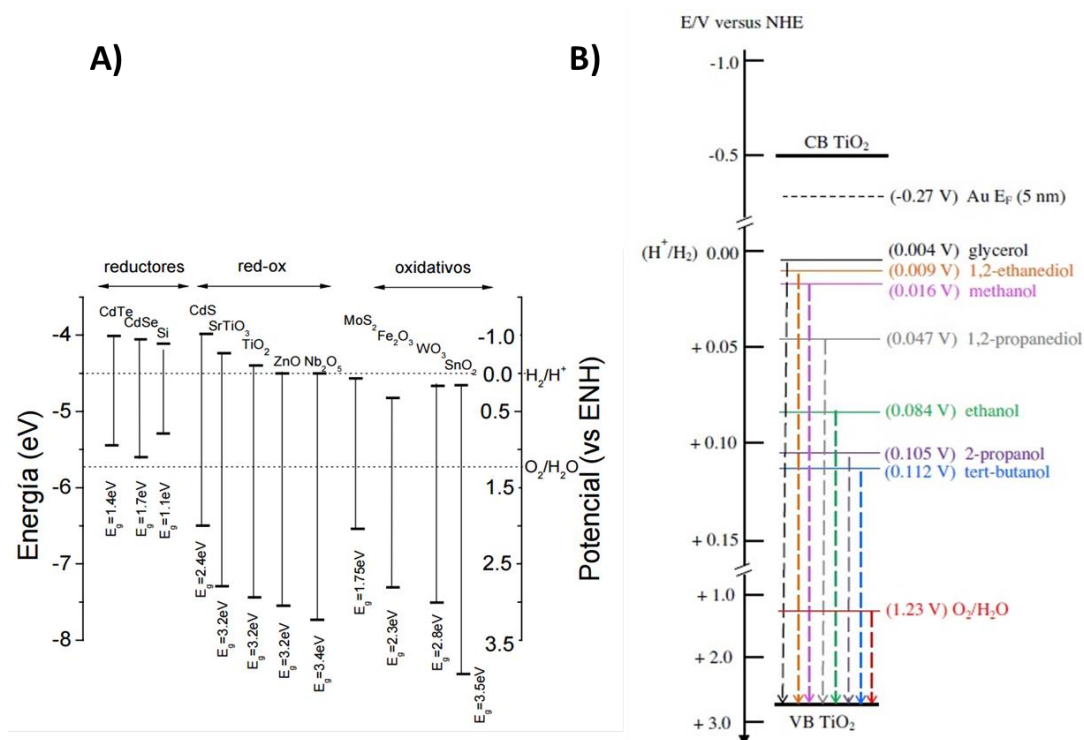


Figura 3. A) Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores; B) Posición relativa de los potenciales de oxidación de diferentes alcoholes con respecto a la banda de conducción y de valencia del TiO₂[28].

La Figura 3A muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y la de conducción para distintos semiconductores, los cuales pueden ser expresados en eV o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, (ENH). Se muestran también los potenciales redox de los pares (H^+/H_2) y O_2/H_2O respecto al potencial del ENH. Al haber utilizado en esta tesis alcoholes como agentes de sacrificio, las posiciones relativas de los potenciales correspondientes a diferentes alcoholes son mostrados en la Figura 3B.

Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son los llamados reductivos, ya que son capaces de reducir los protones del agua y generar H_2 , ejemplos de este tipo serían CdTe, CdSe y Si. Mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidar el H_2O y generar O_2 , ejemplo de este caso serían los materiales MoS_2 , $BiVO_4$, Fe_2O_3 , WO_3 y SnO_2 . Otro tipo de materiales llamados redox pueden oxidar y reducir moléculas de agua generando H_2 y O_2 , respectivamente. Como ejemplos se presentan el CdS, In_2S_3 , SnS_2 , $SrTiO_3$, TiO_2 , ZnO y Nb_2O_5 [14], [26].

Todas estas características hacen que un fotocatalizador sea eficiente. Sin embargo, es muy difícil que un fotocatalizador cumpla todos estos requisitos, ya que son muchos los factores que influyen en su comportamiento. Los mejores materiales tienen una banda prohibida que permite la absorción de fotones solo bajo luz UV y todos los materiales semiconductores en general presentan una rápida recombinación del par electrón-hueco [25]. Estos aspectos junto con otros como la composición de fase, la cristalinidad, la dimensión de los cristales y poros, la morfología, etc. hacen que sea difícil conseguir un fotocatalizador realmente eficiente. Por ello, la investigación para la fotogeneración de H_2 se ha centrado en las últimas décadas en conseguir desarrollar fotocatalizadores estables y con una eficiencia cuántica mejorada. Para ello es necesario el uso de fotocatalizadores compuestos (constituidos con varias fases cristalográficas).

De todos modos, si se quiere conseguir generar H_2 fotocatalíticamente a gran escala no solo es necesario conseguir un fotocatalizador altamente eficiente, hay otras características que se demandan del fotocatalizador (Fig.4) como son [22]:

- Estar hechos de materiales abundantes en la tierra, de bajo coste y no tóxicos.
- Ser estables y resistentes a la corrosión.
- Ser reciclables y tener un tiempo de vida largo.
- Tener alta eficiencia cuántica.
- Permitir una alta conversión de energía solar en H_2 .



Figura 4. Propiedades deseables de un fotocatalizador para que sea comercialmente viable la producción de H_2 [22].

Para el caso que nos ocupa, como es la producción de H_2 , hay un gran número de materiales semiconductores que han sido estudiados como fotocatalizadores, como por ejemplo, los óxidos simples y mixtos, sulfuros y nitruros. De entre todos ellos, el dióxido de titanio (TiO_2) es el material fotocatalítico de referencia y es el catalizador base que se ha utilizado en este trabajo [25].

2.5. Dióxido de Titanio

La capacidad de varios óxidos, incluido el dióxido de titanio, para foto-oxidar alcoholes se conoce desde hace casi un siglo, y numerosos artículos han estudiado desde entonces las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 . A principios de la década de los 70, Fujishima y Honda descubrieron la disociación electroquímica del agua promovida por la luz sobre TiO_2 [29]. El sistema que utilizaron consistía en un fotoánodo de rutilo y un cátodo de platino. Con ello descubrieron la capacidad del TiO_2 para generar hidrógeno mediante la disociación fotoelectroquímica del agua. Desde dicho descubrimiento, la disociación fotocatalítica y fotoelectroquímica del agua utilizando materiales

semiconductores ha sido ampliamente estudiada. En fotocatalisis, para producir H_2 a partir de la luz solar es comúnmente usado un fotocatalizador semiconductor con unas determinadas características, como que sea capaz de absorber la luz UV y/o visible, químicamente inerte, fotoestable, económico y no tóxico. Algunos de los semiconductores que son comúnmente usados y cumplen al menos alguno de estos requisitos son TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , GaN , Bi_2S_3 , CdS y ZnS . Estos pueden actuar como materiales fotoactivos para los procesos redox. De entre los muchos fotocatalizadores investigados, el dióxido de titanio se ha convertido en el material semiconductor más utilizado, esto se debe a sus propiedades: bajo coste, elevada disponibilidad, estabilidad y actividad significativa. Otras ventajas que presenta sobre muchos otros semiconductores son su resistencia a la fotocorrosión, estabilidad química y alta eficiencia respecto al resto. Por otra parte, su preparación es posible en una gran variedad de formas, desde monocristales hasta nanopartículas, lo que facilita la modulación de sus propiedades en función de las necesidades tecnológicas. Los principales inconvenientes del TiO_2 son: las rápidas velocidades de recombinación de los portadores de carga, que hacen que presente bajas eficiencias cuánticas y la absorción de luz solamente en el rango UV [30], [31].

Además de su uso como catalizador, el dióxido de titanio es el pigmento blanco más utilizado en la industria [23] debido a sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su inocuidad. Como otorga blancura y opacidad, es empleado en la industria de la pintura, de recubrimientos, en la industria cerámica, plástica, del papel y de fibras sintéticas, jabones, cremas, pastas de dientes, etc. También, debido a su propiedad de absorber la radiación UV y a su baja toxicidad, en su forma rutilo se utiliza en la industria cosmética para la fabricación de protectores solares. También se ha aplicado, preferiblemente en su forma anatasa o en compuestos mixtos anatasa/rutilo, en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos para purificar el aire y el agua. Desde un punto de vista ecológico, sus efectos ambientales negativos son sólo apreciables en el caso de vertidos masivos [32].

Por lo que respecta a sus características electrónicas, el TiO_2 es un semiconductor de tipo n con cierto carácter iónico. Se puede considerar formado por iones Ti^{4+} (configuración electrónica $3s^2p^63d^0$) y O^{2-} ($2s^2p^6$). Los orbitales 3d del Ti^{4+} contribuyen

principalmente a la banda de conducción y los orbitales p del O^{2-} a la banda de valencia del semiconductor. En su revisión sobre la producción fotocatalítica de H_2 , Chen y colaboradores destacaron la conveniencia de que los óxidos semiconductores tuvieran metales con configuraciones d^0 o d^{10} [16].

La titania puede extraerse de minerales o prepararse fácilmente a partir de soluciones de sales de titanio o alcóxidos a través de una de las muchas rutas conocidas, como el método hidrotermal o el proceso sol-gel [33]. En este trabajo, el TiO_2 nanocristalino se ha obtenido mediante la técnica de las microemulsiones inversas. Una microemulsión es un sistema termodinámicamente estable, formado por dos líquidos inmiscibles y estabilizado por un surfactante, en el que se forman micelas de diámetro inferior a 100 nm. En el caso de una microemulsión inversa, las micelas están formadas por una fase acuosa, rodeada de surfactante, dispersa en forma de microgotas en un componente orgánico apolar mayoritario. Una de las aplicaciones de estos sistemas es utilizar las micelas como reactores a escala nanométrica, lo que limita el crecimiento de las partículas formadas [34]. En el caso de la síntesis del TiO_2 aquí empleada, la hidrólisis de un precursor adecuado se produce dentro de estos nanorreactores. El tamaño de partícula es importante porque afecta a la fotoactividad, generalmente una disminución en el tamaño de partícula primario aumenta el área superficial y esto tiene un efecto beneficioso sobre la fotoactividad. Cuando los fotocatalizadores se encuentran en un tamaño nanométrico, la formación de defectos es uno de los factores que más influye en las propiedades de los materiales. Los defectos puntuales más frecuentes encontrados en el TiO_2 tanto en la superficie como en el bulk son las vacantes de oxígeno y los iones Ti^{n+} intersticiales. Los defectos en los semiconductores pueden actuar como sitios de atrapamiento poco profundos, además, los defectos puntuales asociados con los centros activos de la superficie influyen en la transferencia de carga efectiva. Las propiedades del TiO_2 están estrechamente relacionadas con el desorden de defectos y la consiguiente estructura electrónica. La luz puede además inducir defectos en los sitios de la superficie o por debajo de ella en los fotocatalizadores [31], [35].

El TiO_2 cumple los tres criterios básicos para un fotocatalizador de producción de H_2 :
(1) la banda de valencia del TiO_2 es más positiva que el par redox O_2/H_2O (+1.23 V

frente a ENH); (2) la banda de conducción del TiO_2 es más negativa que el par redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (0 V frente a ENH); y (3) el TiO_2 es resistente a la fotocorrosión durante la excitación UV y las foto-reacciones que generan H_2 [36].

2.5.1. Fases

El TiO_2 se presenta en la naturaleza principalmente como tres polimorfos cristalinos diferentes (Fig.5) [16]:

- TiO_2 Anatasa.
- TiO_2 Rutilo.
- TiO_2 Brookita.

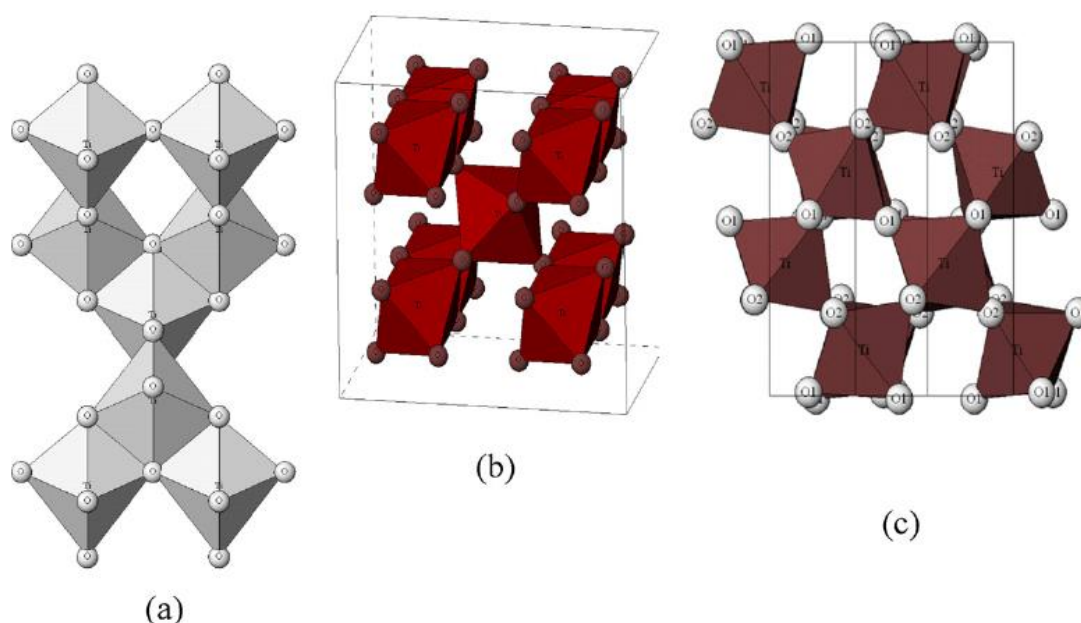


Figura 5. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio a) anatasa, b) rutilo, c) brookita[37].

Existen otras estructuras cristalinas menos comunes, que pueden sintetizarse por vía química; algunas de ellas se han probado en fotocatalisis. Estas tres formas cristalográficas poseen la misma composición química, sin embargo, el rutilo es la forma más estable, mientras que anatasa y brookita son metaestables (habiéndose determinado experimentalmente, en cantidades del orden de 1 kJ/mol, la diferencia entre sus energías reticulares y la del rutilo) y se transforman rápidamente en rutilo cuando se calientan a temperaturas del orden de 500 °C [38]. Por otro lado, las fases

más utilizadas como fotocatalizadores en fotocatálisis heterogénea son anatasa y rutilo[39], [40]. Ambas estructuras contienen octaedros de TiO_6 ligeramente distorsionados que comparten aristas. Las longitudes de enlace del rutilo y la anatasa son similares pero el octaedro de la anatasa presenta una distorsión más grande en sus ángulos de enlace. Consecuentemente la anatasa presenta una estructura más abierta y una densidad más baja. Además, las nanopartículas de anatasa pueden presentar formas bipiramidales truncadas[31], [33].

El óxido de titanio en su forma cristalina anatasa es el fotocatalizador utilizado por excelencia debido a su sobresaliente comportamiento, alta estabilidad química, bajo coste y a que presenta mayor actividad fotocatalítica. El TiO_2 anatasa es un fotocatalizador con tamaños de partícula nanométricos, típicamente alrededor de 10 nm y esto es debido a que es la fase termodinámicamente estable por debajo de 10-15 nm, debido a que su energía superficial es menor que la del rutilo [38], [41]. Por otro lado, como ya se ha comentado anteriormente, los sistemas nanoparticulados suelen mostrar un número significativo de defectos, estos influyen en el manejo de carga. En la anatasa pura el término “manejo de carga” hace referencia a la separación de las cargas fotogeneradas, o bien, espacialmente (esto es posible debido a la buena movilidad de los electrones en la banda de conducción de este óxido) y/o porque una vez que se han termalizado las cargas en los extremos de la banda prohibida es más difícil recombinarlas. Para la anatasa pura, en la banda prohibida para un tamaño de partícula en el rango 5-15 nm, se encuentran estados electrónicos localizados asociados con defectos que son esencialmente donadores de electrones, influyendo así a su vez en los procesos de recombinación de carga (radiativa o no radiativa), los cuales afectan a la fotoactividad [31].

Para poder activar el material, es necesario superar la energía de banda prohibida, que para el caso de la anatasa está entre 3-3,4 eV, aunque el valor que se suele utilizar es 3,2 eV (lo que quiere decir que la absorción de luz se produce a longitudes de onda más cortas que 384 nm), mientras que para el rutilo es de 3,0 eV (correspondiendo a 410 nm)[42]. El valor de la banda prohibida depende de varios parámetros físico-químicos como el tamaño y forma de partícula, propiedades superficiales, temperatura, etc. En el caso de la anatasa, se necesita la incidencia de fotones de alta

energía, es decir, longitudes de onda entre 400 nm y 320 nm (ultravioleta) para que el fotón pueda superar la banda prohibida y excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La principal desventaja del dióxido de titanio anatasa radica justo en su energía de banda prohibida, que permite absorber la radiación solo en el rango del UV, la cual representa una fracción muy pequeña del espectro solar. Además de la rápida recombinación del par e^-/h^+ , lo que contribuye en gran parte a disminuir la eficiencia del proceso. Por otro lado, la fase rutilo no se puede activar con fotones con energías en el intervalo visible, debido a su banda prohibida de 3,0 eV (410 nm), menor en cualquier caso comparada con la de anatasa (3,2 eV) y brookita (3,1-3,3 eV). Aunque se necesita menos energía para activar la fase rutilo, por lo general es la fase anatasa la que presenta mayor actividad fotocatalítica. Este hecho puede ser debido a que la banda prohibida del rutilo es directa, mientras que la de la anatasa es indirecta, lo que en ésta última dificulta la recombinación radiativa al requerirse para ello el concurso de un fonón (vibración de red). Otra posible causa podría ser que la posición de la banda de conducción de la anatasa sea más alta que la del rutilo (en el caso de superficies hidratadas) lo que facilitaría la transferencia de electrones al exterior [43]. Aunque esto sería discutible, ya que para el caso de nanopartículas no se sabe dónde está la banda de conducción de uno respecto al otro porque dependen del tamaño de partícula [31].

En el caso de la anatasa, cabe diferenciar aquí la situación bajo luz UV y bajo luz Visible. Cuando se usa la anatasa bajo luz UV por lo general se trabaja con muy pocos defectos y esto suele dar actividad, aunque también es conocida la black titania que tiene una gran cantidad de defectos no descritos claramente, pero que genera una alta actividad en el UV y no en el visible [44]. Cuando se quiere extender la absorción de luz al Visible, la situación estructural que facilita la actividad no está claramente descrita pero sí se sabe que los defectos de superficie en la estructura anatasa juegan un papel primordial en tener sistemas activos [45]–[48].

En la actualidad, se pueden encontrar estudios en la literatura que demuestran que la combinación adecuada de las fases rutilo (10-30 %) y anatasa (90-70%) exhibe un mejor comportamiento fotocatalítico que cualquiera de las fases puras. El catalizador comercial P25 hasta ahora ha sido el material más ampliamente estudiado en

fotocatálisis. El P25 es un producto comercial que comúnmente se sintetiza mediante pirólisis de llama y ha demostrado altas actividades fotocatalíticas, por lo que es considerado un material de referencia; tiene una composición en peso de anatasa 70%-80% y de rutilo 30%-20% (típicamente anatasa:rutilo 80:20). Su alta actividad fotocatalítica es atribuida al efecto que tienen ambas fases en la interfaz por la diferencia de las posiciones de sus bandas de conducción, que provoca que la transferencia de carga de una fase a otra haga posible reducir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. El principal punto de discrepancia entre los investigadores en este campo es en qué dirección (de anatasa a rutilo o viceversa) los electrones y huecos son preferencialmente transferidos [31], [40], [49], [50]. Investigaciones recientes indican que en condiciones de alto grado de deshidroxilación la banda de conducción del rutilo se sitúa a mayor energía que la de la anatasa [51] (y ambas bandas de valencia tendrían prácticamente igual energía), lo que favorecería la transferencia de electrones de la primera fase a la segunda mientras que los huecos pueden situarse indistintamente en una u otra fase; pero para grados significativos de hidroxilación o hidratación superficial la situación se revierte debido a la distinta densidad de dipolos adsorbidos en una y otra fase, por lo que los electrones migrarán preferentemente de la anatasa al rutilo favoreciéndose la separación de cargas y disminuyendo la recombinación [43].

Aunque los diferentes estudios muestren que la fase mixta es más activa, también cabe señalar que las comparaciones directas entre las diferentes estructuras no pueden formularse en términos absolutos, ya que resulta imposible preparar muestras con texturas, superficies y morfología idénticas. Lo que sí está claro es que la aplicación del TiO_2 como fotocatalizador depende fundamentalmente de la estructura cristalina, índice de refracción, densidad, tamaño de partícula, morfología y reactividad fotoquímica [39], [40]. Un estudio comparativo de Waterhouse y colaboradores examinó la actividad fotocatalítica de producción de H_2 de diferentes materiales de Au/TiO_2 para varios alcoholes en agua bajo luz UV y determinaron que la actividad seguía el siguiente orden: anatasa/rutilo > anatasa > brookita > rutilo [16]. Las diferencias en la actividad se consideran importantes en relación con que el rutilo es un semiconductor de banda prohibida directa, mientras que la anatasa y la brookita

son de banda prohibida indirecta con lo que la recombinación en estas dos últimas fases tiene menor probabilidad al requerir el concurso de fonones (vibraciones de red).

2.5.2. Modificaciones

Entre el gran número de semiconductores fotoactivos propuestos, la Titania (TiO_2) es un fotocatalizador modelo que ha sido ampliamente estudiado en relación con la producción de H_2 a partir de agua o biocombustibles bajo irradiación UV. Sin embargo, la eficiencia del TiO_2 puro para la producción fotocatalítica de H_2 mediante procesos de fotocátalisis heterogénea es baja, debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco (que hace que disminuya la producción de H_2) y al gran sobrepotencial para la producción de hidrógeno en la superficie del TiO_2 [36]. Estos inconvenientes junto con la principal desventaja que tiene de activarse solamente bajo luz UV, hacen que no se haya logrado la aplicación a escala industrial de la fotocátalisis con finalidad energética basándose en este material. Debido a estas deficiencias, la mayoría de las investigaciones se han centrado en la modificación de fotocatalizadores basados en TiO_2 para facilitar la absorción de luz visible y mejorar su actividad fotocatalítica. En los últimos años se han adoptado diferentes estrategias en los materiales de titania pura[35], [52]. En general, se pueden resumir como modificaciones morfológicas; como es el aumento del área superficial, el tamaño de partícula y la porosidad, o bien modificaciones químicas; mediante la incorporación de componentes adicionales en la estructura de TiO_2 .

Como la recombinación puede ocurrir tanto en la superficie del catalizador como en el bulk (es facilitada por impurezas y defectos), se han llevado a cabo modificaciones tanto en la superficie como en la estructura del TiO_2 . Así, de las principales estrategias utilizadas para incrementar la actividad catalítica y la absorción de energía en la región del espectro correspondiente a la luz visible, se puede sacar la siguiente clasificación[37], [53]:

A) Modificaciones estructurales del TiO₂

1) **Nanoestructura**

2) **Dopaje**

B) Modificaciones superficiales del TiO₂

1) **Sustancias aceptoras y donadoras**

2) **Sensibilizadores orgánicos**

3) **Semiconductores acoplados**

4) **Óxidos aislantes**

5) **Metales nobles**

A continuación se van a detallar las modificaciones nombradas:

A) Modificaciones estructurales del TiO₂**1) Nanoestructura**

La utilización de nanopartículas de TiO₂ ha adquirido un gran interés en los últimos años debido a que los materiales con tamaños de cristal del orden de los nanómetros presentan características diferentes a los materiales con la misma composición, pero formados por cristales mayores. Además, se ha sugerido que la modificación de la estructura electrónica del TiO₂ por efecto de la disminución del tamaño cristalino puede ser beneficiosa para la fotoactividad, debido a que al ir disminuyendo el tamaño de partícula las bandas de valencia y de conducción se van estrechando (sin dejar de ser bandas deslocalizadas) aumentando la energía de la banda prohibida. En caso de seguir disminuyendo el tamaño, posteriormente se produciría una discretización completa de los niveles electrónicos convirtiéndose estos en estados localizados [54], [55]. Sin embargo, este efecto de la reducción del tamaño cristalino no puede prolongarse indefinidamente, puesto que la pérdida de cristalinidad y el aumento de la

concentración de defectos asociado al pequeño tamaño de los cristales limitan el rendimiento del proceso fotocatalítico.

Los fotocatalizadores modernos presentan generalmente altas áreas superficiales y tamaños de partícula menores a 100 nm, siendo común la obtención de sistemas altamente activos con tamaños de partícula alrededor de 5-20 nm. En el caso de la anatasa, Maira y cols. encontraron un tamaño óptimo en torno a los 6 nm [56], y Cao *et al.* obtuvieron resultados parecidos [57]. Una mayor área superficial del semiconductor es en principio deseable, pues proporcionará más sitios superficiales disponibles para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción propias del proceso fotocatalítico [26].

En el intervalo de tamaños comúnmente utilizado, una nanopartícula de anatasa se muestra en bastantes ocasiones como una bipirámide truncada según se observa en la Figura 6, donde la cara más estable es la (101), seguida de la (100) y la (001). La obtención del TiO_2 con determinadas caras expuestas de manera preferencial mejoraría su comportamiento fotocatalítico [58], [59].

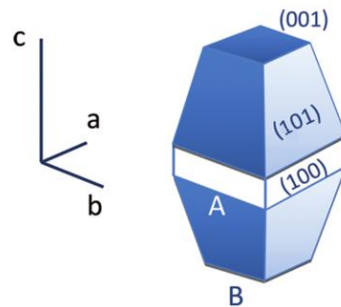


Figura 6. Morfología de los nanocristales de anatasa [31].

Por otro lado, aunque estrechamente relacionado con el tamaño de partícula, se encuentran las modificaciones electrónicas asociadas a los defectos presentes en la red cristalina, ya que están relacionados con procesos de movilidad de carga y recombinación. Algunos estudios sugieren que los defectos más frecuentes son las vacantes de oxígeno (más abundantes) y titanio, los cuales pueden presentarse tanto en la superficie como en la parte interna de la estructura. De acuerdo a los resultados recientes y al análisis realizado por Kubacka y colaboradores [31], dichos cambios conllevan la participación de nuevos niveles que se sitúan cerca de la zona inferior de

la banda de conducción o la zona superior de la banda de valencia. Estos niveles modifican los fenómenos que ocurren en el catalizador, principalmente los relacionados con las propiedades electrónicas.

2) Dopaje

En la teoría clásica de los semiconductores, el dopaje con distintos elementos implica la introducción de modificaciones estructurales o electrónicas en el material, de forma tal que para el TiO_2 anatasa se producirían estados localizados en la banda prohibida manteniéndose dicha banda constante. Las sustancias metálicas y no metálicas son utilizadas como dopantes. El dopaje del TiO_2 con este tipo de sustancias es considerado como una de las formas más prometedoras para desarrollar fotocatalizadores basados en TiO_2 pudiendo modificarse la recombinación de electrones y huecos fotogenerados y extendiendo su absorción de luz a la región visible, mediante la creación de estados de defectos en la banda prohibida. Tanto en el dopado metálico como en el no metálico intervienen orbitales del ión dopante, ya sea en la formación de la banda de valencia o de conducción del TiO_2 o bien en la formación de estados intermedios en la banda prohibida [37], [53], [60].

Los dopantes que consiguen aumentar la actividad catalítica actúan de 4 maneras. (1) Facilitando la estabilización de la fase anatasa y el control de defectos adversos como la existencia de Ti^{3+} en la estructura, (2) modificando los bordes de banda para optimizar el uso de luz en función de la fuente de iluminación, (3) modificando las propiedades de superficie (acidez/basicidad, propiedades de los radicales hidroxilo, entre otras) y (4) modificando propiedades morfológicas (tamaño partícula, área superficial...)[16]. Cabe señalar que, la capacidad del dopante para funcionar bien está relacionada con la concentración, el radio iónico, la posición en la red huésped, su configuración electrónica y el método de síntesis [52].

2.1) Dopaje con metales o catiónico

La introducción de cationes de dopaje en la estructura de TiO_2 -anatasa para disminuir la energía de banda prohibida es el método más comúnmente utilizado para alcanzar este objetivo. La eficiencia fotocatalítica del TiO_2 dopado depende fundamentalmente del método de preparación [4], [61].

En principio, los átomos metálicos con un estado de oxidación +4 pueden reemplazar átomos Ti(IV) sin alterar la electroneutralidad del material, mientras que la introducción de metales con estados de oxidación más bajos conlleva la formación de vacantes de oxígeno, y los átomos metálicos con estados de oxidación $\geq +5$ requieren átomos de oxígeno adicionales o la aparición de vacantes catiónicas para mantener el equilibrio de carga en el bulk. Esto es, no obstante, una simplificación de la situación real [16].

Los tipos de metales más utilizados para este tipo de dopaje son los metales nobles y los metales de transición.



Metales nobles

Los iones de metales nobles como dopantes han recibido mucha menor atención en comparación con los metales de transición. Es más habitual que metales nobles como el Pt, Pd, Au y Ag [53], [62], [63] se depositen sobre la superficie del TiO₂ como una nanopartícula metálica que no en la estructura como un dopante iónico. Aun así, se pueden utilizar como dopantes aumentando el rango de absorción del catalizador, tal como Li y Li [64] observaron para el caso de TiO₂ dopado con Au(III) que mostró actividad en el visible para la degradación de azul de metileno. Así como Lettmann et al. [65] que observaron también como TiO₂ dopado con Ru(III), Rh(III), Pt(IV) e Ir(III) exhibía actividad bajo luz visible para la degradación de 4-clorofenol.



Metales de transición

Las modificaciones de TiO₂ con metales de transición como el Cr, Co, V, Fe o Mo [4], [66]–[68] pueden desplazar la absorción de TiO₂ a la región visible mejorando también la actividad fotocatalítica. Sin embargo, los metales de transición también pueden actuar como sitios de recombinación para los portadores de carga fotoinducidos, disminuyendo así la eficiencia cuántica. Esto indica que no siempre se mejora la actividad fotocatalítica dopando, por esta razón es necesario optimizar la cantidad del dopante y su distribución.

También se ha descubierto que algunos de estos metales tienen como limitaciones la fotocorrosión y que presentan baja estabilidad térmica. En este sentido, Anpo y colaboradores describieron el efecto del dopado con diversos cationes de transición

(V, Cr, Mn, Fe y Ni) [6], [37], [69]. Mediante un procedimiento de implantación iónica fue posible un desplazamiento del umbral de absorción hacia el visible lo que implica una disminución de la banda prohibida debido al solapamiento de los orbitales, lo cual no se observa cuando los metales son impregnados en la superficie del semiconductor. Otro estudio interesante es el que realizaron Choi y col., donde estudiaron el efecto de diferentes cationes dopantes sobre la actividad del TiO_2 bajo luz UV [70]. Encontraron una mejora significativa de la fotoactividad con algunos dopantes (Fe^{+3} , Mo^{+5} , Ru^{+3} , Os^{+3} , Re^{+5} , V^{+4} , Rh^{+3}), mientras que con otros (Co^{+3} , Al^{+3}) la fotoactividad era menor que en el TiO_2 puro.

Por otro lado, Kubacka y colaboradores [4] reportaron la síntesis por microemulsión de diversos óxidos mixtos de Ti-M (donde $\text{M}=\text{V}$, Nb, Mo, W) con estructura cristalina similar al TiO_2 anatasa. Los cationes tales como el Mo o Nb favorecieron la absorción de luz visible por parte del semiconductor al proporcionar estados electrónicos localizados que afectan además al proceso de recombinación de los portadores de carga. De igual manera, para concentraciones altas de dopaje observaron la aparición de fases adicionales de óxidos metálicos de manera aislada para los casos de molibdeno y niobio.

En este trabajo se ha realizado este tipo de dopaje metálico, concretamente, se ha dopado un catalizador de TiO_2 -anatasa con Nb. El dopado de titania con este metal se ha hecho para mejorar el transporte de carga y la movilidad de los electrones [71]. Este aspecto es muy importante en los procesos de producción de hidrógeno, ya que la molécula de H_2 se forma a partir de la reducción de protones con electrones. Los fotocatalizadores de titanio dopados con Nb han mostrado una notable actividad bajo luz visible, abriendo un camino para llegar a un aprovechamiento óptimo de la luz solar y así conseguir que la fotoproducción de hidrógeno sea un proceso químico completamente sostenible. El dopaje del TiO_2 con Nb es un dopaje de sustitución en el que el dopante tiene valencia Nb^{5+} , lo que genera defectos de vacantes catiónicas u oxígenos intersticiales, produciéndose una distorsión muy importante del orden alrededor del Nb. El dopado favorece los contactos Nb-O-Nb [60]; en todo caso, estas distorsiones hacen que aparezcan estados localizados. Aunque el hecho de dopar TiO_2 con Nb ha tenido un efecto positivo en la eliminación fotocatalítica de contaminantes

o en promover la oxidación del agua tal como se ha observado en estudios anteriormente reportados [4], [5], [61], [72]–[76], es cierto que su uso para promover la generación de H_2 está menos estudiado, ya que no se ha encontrado ningún resultado en la literatura previo.

2.2) Dopaje con no metales o aniónico

Con respecto al dopado aniónico se han propuesto diversos elementos no metálicos tales como N, I, B, Cl, F, S, P y C [77]–[82]. Según datos bibliográficos, el nitrógeno es el dopante no metálico más apropiado debido al radio iónico relativamente pequeño que tiene, similar al del oxígeno, a su pequeña energía de ionización y a la alta estabilidad[83]. De hecho, es uno de los elementos de este género más estudiados para facilitar la absorción de la luz visible en el TiO_2 . Además del nitrógeno, otros no metales han sido estudiados como dopantes del TiO_2 . Por ejemplo, el carbono, el fósforo y el azufre han mostrado resultados positivos como dopantes para la actividad de la luz visible en TiO_2 [84].

Sin embargo, el dopaje no metálico también tiene algunos inconvenientes; los investigadores han encontrado que el contenido de un componente dopado no metálico puede disminuir durante el proceso de calcinación, reduciendo así la fotoactividad con la luz visible. Además, la eficiencia cuántica del TiO_2 dopado con anión bajo luz visible es mucho menor que bajo luz UV [53], [85].

2.3) Co-dopado

Recientemente, también se han investigado fotocatalizadores de TiO_2 co-dopados, es decir, el TiO_2 dopado con más de dos elementos para aumentar aún más la actividad fotocatalítica bajo luz ultravioleta y luz visible, haciendo que el TiO_2 dopado sea más estable a través de la compensación de carga [53]. Ha habido una gran cantidad de estudios que han probado varias combinaciones de dopaje: metal/metal (p. Ej., Sb/Cr)[86]–[88], no metal/no metal (p. Ej., N/F) [89], [90], y metal/no metal (por ejemplo, Sb/N, Nb/N, Pt/N) [91].

B) Modificaciones superficiales del TiO₂

Tal como se comentó al inicio del punto 2.5.2., otras de las modificaciones importantes para hacer del TiO₂ un fotocatalizador más eficaz son las que tienen lugar en su superficie. Así, una fracción significativa de los átomos que componen un sólido nanoestructurado se encuentra en posiciones superficiales. Como los sitios activos se sitúan en la superficie del fotocatalizador, se ha sugerido la modificación superficial del TiO₂ para que este material sea más activo fotocatalíticamente [53].

Los modificadores de superficie pueden afectar las características del semiconductor de las siguientes maneras: (1) inhibiendo la recombinación de carga; (2) ampliando el rango de respuesta de la longitud de onda y (3) cambiando la selectividad o el rendimiento de un producto en particular [92], [93]. A continuación, se introducen una variedad de técnicas de modificación de superficie del TiO₂:

1) Sustancias aceptoras y donadoras

La modificación superficial de TiO₂ usando un donador y/o aceptor de electrones podría extender la separación de cargas fotogeneradas. Las sustancias comúnmente utilizadas son: la dopamina, el catecol y el ácido salicílico. Como resultado, las nanopartículas híbridas de ligando/TiO₂ tienen una alta intensidad de absorción en la región visible [94], [95]. Respecto a la separación de cargas, puede que esas moléculas ayuden a separar las cargas fotogeneradas en el TiO₂ (sólo con luz UV) si actúan como agentes sacrificiales. En lo referente a la absorción en el visible, alguna de esas moléculas podría absorber en el visible por sí misma (o por modificaciones en ella resultantes de la adsorción) actuando como colorante sensibilizante. O bien puede que con la molécula adsorbida se absorba luz visible en un proceso en que un electrón de la molécula se excite directamente hasta la banda de conducción del TiO₂ (o en un proceso al revés).

2) Sensibilizadores orgánicos

El uso de sensibilizadores orgánicos, como los tintes orgánicos, es una estrategia bien conocida para mejorar la absorción de luz visible del TiO₂ en los procesos de almacenamiento de luz solar, aunque una dificultad común en este contexto es su limitada estabilidad a largo plazo bajo irradiación [37], [96].

Los enfoques de modificación orgánica se basan en la adsorción física/química de moléculas de colorante en la superficie del catalizador. En la sensibilización del tinte, el tinte se excita al absorber la luz visible, este proceso causa la inyección de carga en la banda de conducción del semiconductor de TiO_2 y los procesos catalíticos se siguen a través de la transferencia de electrones [97]–[99].

La sensibilización se ha hecho también con sensibilizadores de tipo complejo inorgánico y mediante la hibridación con polímeros conjugados como polianilina, polipirrol, alcohol polivinílico y sus derivados [100]–[102].

3) Semiconductores acoplados

Otra de las técnicas que se han empleado para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 es su utilización en combinación con otros semiconductores, o bien la utilización conjunta de las formas anatasa y rutilo, siendo anatasa/rutilo el catalizador más común. Si las posiciones relativas de las bandas de valencia y de conducción de los dos semiconductores son las adecuadas, y los contactos entre ellos lo suficientemente efectivos, se puede producir una transferencia de las especies cargadas, de manera que se produce la separación entre los portadores de carga, lo que mejora la eficiencia fotocatalítica [103]–[105]. Un punto crítico adicional en sistemas compuestos parece estar asociado a la modificación de las propiedades superficiales, en particular la acidez.

Entre los sistemas compuestos se encuentran TiO_2 - (diferentes fases), SnO_2 -, WO_3 -, ZnO -, ZrO_2 -, Bi_2O_3 -, Fe_2O_3 -, Fe_3O_4 -, Cu_2O -, Bi_2S_3 -, PbS -, CdS -, y CdSe-TiO_2 [31], [104], [106]–[110]. Esta lista se reduce considerablemente si se consideran los niveles de actividad y estabilidad en reacciones bajo irradiación tipo solar. En este caso, los sistemas más prometedores parecen ser WO_3 -, Fe_2O_3 -, CeO_2 - y $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$ [26].

4) Óxidos aislantes

Entre las propuestas de modificación de superficie, la deposición de óxidos altamente dieléctricos, como Y_2O_3 , ZrO_2 , MgO y Al_2O_3 en la superficie de TiO_2 , genera un recubrimiento de óxido aislante o modifica la superficie formando una fase intermedia (como el titanato) con el objetivo de modificar las propiedades superficiales del TiO_2 y su interacción con los reactivos [111].

5) Metales nobles

El método de modificación superficial empleado con más frecuencia es depositar metales de tamaño nanométrico en la superficie del TiO_2 mediante fotodeposición, impregnación, etc. La deposición de metales nobles como Ag, Au, Pt y Pd en la superficie de TiO_2 mejora la eficiencia fotocatalítica bajo luz visible actuando como una trampa de electrones, promoviendo la transferencia de carga en la interfaz y, por lo tanto, retrasando la recombinación del par electrón-hueco [112]–[115]. Además, estos metales modifican las propiedades superficiales del fotocatalizador. Hwang y col. demostraron que los depósitos de platino en el TiO_2 atrapan los electrones fotogenerados y aumentan la velocidad de transferencia de electrones fotoinducidos en la interfaz [37]. A estos elementos que son depositados de esta forma sobre el catalizador se les conoce como co-catalizadores. A continuación, se aborda de forma más específica este caso.

2.5.3. El co-catalizador

Los co-catalizadores son sustancias que se incorporan en la superficie de un semiconductor actuando como sitios activos para la generación del producto deseado en una reacción fotocatalítica, mejorando así la eficiencia de la reacción[116]. Para conseguir esto, los co-catalizadores se encargan de desempeñar diferentes funciones. Una de ellas, hace referencia al aumento del tiempo de vida del par electrón-hueco mediante el atrapamiento de los electrones fotogenerados, de este modo promueven la separación de cargas. Por supuesto, como acaba de decirse los co-catalizadores pueden facilitar la generación de productos como el H_2 o el O_2 , o la reducción de CO_2 . Otra función que tienen, es su participación en la reacción de orgánicos con la superficie, normalmente a través de reacciones de deshidrogenación/descarbonilación. También favorecen las etapas de oxidación/reducción actuando como sitios de reacción para los oxidantes y reductores [117]–[119].

Así, los co-catalizadores han sido ampliamente utilizados en la reacción de producción fotocatalítica de hidrógeno. Prácticamente todos los sistemas fotocatalíticos necesitan un co-catalizador altamente activo para reducir el sobrepotencial de la reducción de protones y aumentar la eficiencia en la evolución del hidrógeno [13], [120]. En ausencia de co-catalizadores metálicos, también se obtienen otros productos de

reacción, pero con velocidades de reacción sustancialmente menores. En el caso del TiO_2 , el proceso puede dar lugar a la reducción del titanio al estado de Ti^{3+} cuando el potencial reductor acumulado no puede canalizarse a la formación de H_2 .

Muchos factores relacionados con el co-catalizador pueden influir en el resultado de una reacción fotocatalítica. La eficiencia final de la producción de hidrógeno depende fuertemente no solo del tipo de metal sino también de su naturaleza y concentración, así como del estado de oxidación. Cabe señalar, que los metales en un determinado estado de oxidación siguen diferentes mecanismos de transferencia de electrones debido a la pérdida de propiedades metálicas. Incluso cuando utilizamos el mismo metal el método de deposición claramente afecta a la fotoactividad. También afectan propiedades fisicoquímicas relacionadas con la morfología, incluyendo el tamaño, forma y porosidad del metal. Otros factores como el grado de contacto en la interfaz metal-óxido, las propiedades de transferencia electrónica entre el metal y el óxido a través de dicha interfaz, la dispersión o el estado de oxidación del metal condicionan la actividad fotocatalítica. En los procesos de foto-reformado la dependencia de la actividad fotocatalítica con la cantidad de co-catalizador metálico cargado es un punto determinante [121]–[129].

Los elementos más comúnmente usados como co-catalizadores y que funcionan mejor han sido los metales nobles. Sin embargo, si lo que se persigue es escalar la producción fotocatalítica de hidrógeno, el uso de cualquier material basado en platino (o en general basado en cualquier metal noble) es bastante cuestionable debido a la escasez de los metales nobles en la corteza terrestre, lo que lleva a un importante problema económico. Por este motivo, otros elementos están siendo investigados.

❖ **Co-catalizadores de metales nobles**

Tradicionalmente, las nanopartículas de metales nobles han sido ampliamente investigadas y utilizadas como co-catalizadores en la generación de H_2 , ya que atrapan los electrones fotogenerados en el semiconductor aumentando así la actividad del material. Investigaciones como las de Bowker et al. estudiaron la producción fotocatalítica de H_2 sobre TiO_2 cargado con Pd y Au, mostrando el Pd una actividad superior en comparación con los catalizadores de Au [119]. Otro estudio con co-catalizadores de metales nobles fue el que hicieron Silva et al., donde mostraron que

para el foto-reformado con metanol las eficiencias disminuyen siguiendo el siguiente orden: Pt> Pd> Ir> Au>> Ru \approx Rh [130].

El mecanismo mayoritariamente aceptado para explicar la interacción entre un metal noble y un semiconductor fotoactivo de tipo n tiene en cuenta la creación de una barrera de Schottky que afecta a la inyección de los electrones desde la banda de conducción del semiconductor a su superficie, concretamente hacia el nivel de Fermi del metal; cuando esta inyección se completa, los electrones quedan “atrapados” por el co-catalizador metálico, dificultando la citada barrera de Schottky el proceso inverso. A continuación, se describirá la influencia de la barrera de Schottky para el caso del contacto entre un metal noble como el Pt con el semiconductor de tipo n TiO_2 .

En esta tesis nosotros nos centramos en sistemas nanoestructurados. Cuando estos sistemas se encuentran bajo condiciones de oscuridad, ocurren fenómenos por contacto. A diferencia de los sistemas no nanoestructurados, la barrera de Schottky no puede desarrollarse plenamente por motivos energéticos (no hay “band bending”), de modo que su altura de barrera puede ser menor. En esos casos la transferencia de los electrones fotogenerados hacia el metal no se ve tan dificultada con respecto a la situación que ocurre en un semiconductor no nanoestructurado. Por otro lado, al verse muy reducido el solapamiento de orbitales entre los estados llenos del metal y los de los huecos fotogenerados en el semiconductor, la recombinación de ambos portadores de carga se verá muy limitada por esta separación de cargas.

Para la situación de un sistema nanoestructurado bajo excitación con luz UV lo que ocurre es que hay un exceso electrónico. El nivel de Fermi de los metales nobles es normalmente más bajo en energía que la energía de la banda de conducción del TiO_2 nanoestructurado. Una vez que se ilumina el sistema, se generan más portadores de carga en el semiconductor, de modo que las cargas excitadas que están en la banda de conducción del semiconductor pueden tener energía suficiente como para superar la barrera de Schottky y localizarse en el metal noble. Esto hace que el nivel de Fermi sufra un desplazamiento hacia mayores energías a la vez que tiene lugar una mejor separación de cargas (Fig. 7a) [54], [131]–[134].

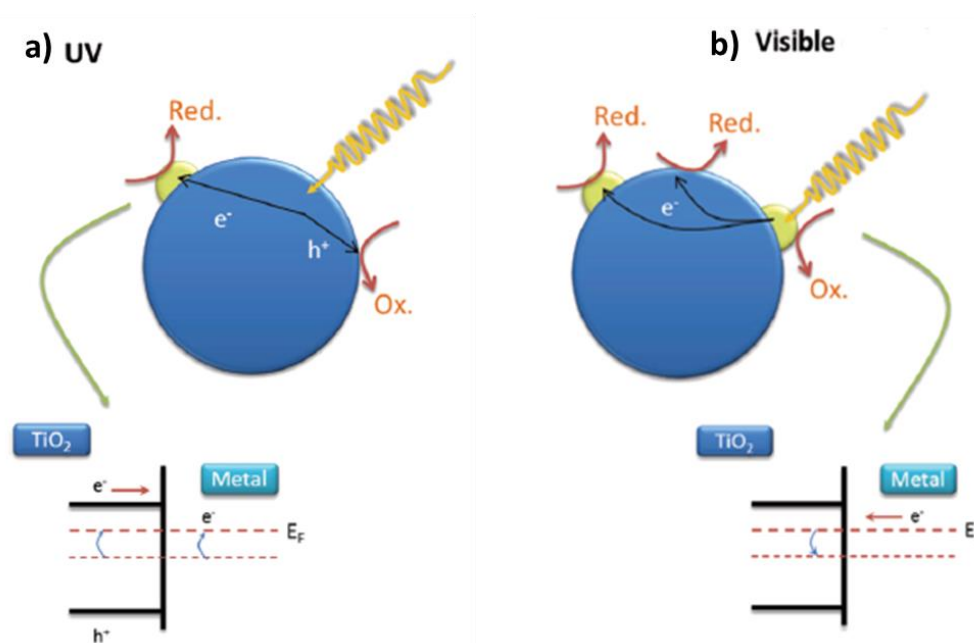


Figura 7. Esquema general de los procesos de transferencia de carga en un sistema metal/ TiO_2 nanocompuesto, bajo excitación con luz a) UV b) Visible [31].

Para el caso de este mismo sistema pero bajo luz Visible (y suponiendo que el TiO_2 no está dopado), el mecanismo de transferencia electrónica general, y que parece ser el dominante por lo que se ha estudiado en algunos trabajos [135], [136], sería el de la Figura 7b. Aquí se produce la excitación en el metal noble de modo que se transfieren electrones, atravesando la barrera de Schottky, desde el nivel de Fermi del metal hacia el semiconductor. Este proceso se refuerza en aquellas nanopartículas metálicas que presentan resonancias de plasmón superficial, efecto que potencia su coeficiente de absorción (frecuentemente en el rango de luz visible) y la generación en ellas de electrones excitados ("hot carriers"). Los procesos de oxidación ocurren entonces sobre la superficie de las nanopartículas metálicas, mientras que los procesos de reducción pueden ocurrir tanto sobre el metal como sobre el semiconductor[124], [137]–[139]. Por supuesto, en caso de que el TiO_2 esté dopado y pueda absorber la luz visible, el mecanismo dado arriba para el caso de la luz ultravioleta será también posible, superponiéndose al arriba descrito.

El hecho de llevar los electrones fotogenerados a los puntos activos del Pt, conlleva el incremento en la velocidad de transferencia de los electrones, retrasando la posibilidad de su recombinación con los huecos. Así pues, la barrera de Schottky

presente en la interfaz TiO_2/Pt consigue que los electrones se queden capturados en el metal noble, mientras que los huecos fotoproducidos permanecen en la banda de valencia del semiconductor y son libres de difundirse hacia otras zonas de la superficie del semiconductor para ser transferidos en ellas al exterior. Así, un metal noble con una función de trabajo mayor como es el caso del Pt, da como resultado una menor velocidad de recombinación entre el e^- transferido al metal y el h^+ , favoreciendo la reducción de protones y con ello la generación de H_2 [140]–[142].

Como señalaron Yoshida et al. [143], la eficiencia de diferentes co-catalizadores de metales nobles se puede relacionar con la función de trabajo de cada uno. En principio, la función de cada metal debería jugar un papel en la formación de la barrera de Schottky. Teniendo en cuenta esto, por lo general, el Pt aparece como el metal noble más activo para la generación de hidrógeno, seguido del Pd, para catalizadores en foto-reformado. El Pt tiene la función de trabajo más alta entre los metales nobles, de ese modo consigue una transferencia electrónica más eficiente desde el TiO_2 , facilitando la reducción de protones. Estos factores hacen de él una elección razonable para la fotogeneración de hidrógeno [1]–[3].

En general, el método de deposición del metal noble sobre la superficie del TiO_2 , la cantidad depositada, la distribución, el tamaño y el estado químico de los metales nobles que actúan como co-catalizadores son factores cruciales para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la producción de hidrógeno [144]. A continuación, se analizan estos factores para el caso del uso de Pt como co-catalizador:

(a) Método de carga de Pt. En la literatura se pueden encontrar varios métodos diferentes para cargar nanopartículas de Pt sobre TiO_2 . Algunos de los métodos tradicionales más utilizados han sido el método de impregnación y el de fotodeposición [25], [145], [146]. También hay otros no tan utilizados como la síntesis de poliol in situ [147], [148] o la precipitación-deposición [149].

En esta tesis se ha utilizado el método de reducción química, ya que permite controlar variables que afectan a la dispersión de los metales, como son la relación molar agente reductor:metal noble y el control de la atmósfera mediante la utilización de un gas inerte; es importante, en particular, la eliminación del oxígeno durante el proceso. Los métodos más tradicionales tienen algunas desventajas, como por ejemplo un pobre

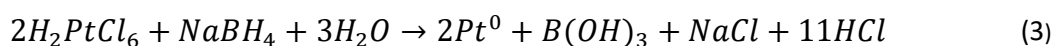
control del tamaño de partícula del Pt y de la dispersión de las partículas en el caso de la impregnación húmeda y la producción de nanopartículas de Pt grandes e inhomogéneas (1,5-7,5 nm) en el método de fotodeposición, que además requiere irradiación UV a largo plazo y de alta intensidad [150]. Y en el caso de otros métodos como la síntesis del poliol no se consiguen obtener tamaños de partículas <2,5 nm [147]. A diferencia de estos métodos, el método de reducción química propicia un control bastante bueno del tamaño de partícula del Pt produciendo unas nanopartículas metálicas altamente dispersas en contacto íntimo con el TiO_2 , además de unas distribuciones de tamaños relativamente monodispersas. Otro aspecto importante es que la reducción química, con el H_2PtCl_6 como precursor la reducción química se produce dando formación de Pt metálico, debido también al empleo de una atmósfera de gas inerte. El método de deposición y los precursores de Pt muestran una gran influencia en el tamaño, la distribución y los estados químicos de los co-catalizadores de Pt. El H_2PtCl_6 es el precursor más utilizado, sin embargo, en la literatura se encuentran también otros como $\text{Pt}(\text{dcbpy})\text{Cl}_2$ [151] o $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ [30]. El agente reductor utilizado aquí ha sido NaBH_4 , encontrando en la literatura también la hidracina [30], [152]–[155].

(b) Cantidad de carga de Pt. La velocidad de evolución del hidrógeno podría aumentarse significativamente aumentando la cantidad de carga de Pt hasta alcanzar un valor máximo, después de lo cual disminuiría gradualmente con el aumento adicional de la cantidad de carga [154], [156]. Esto significa que la cantidad de carga tiene un valor óptimo, que en la literatura aparece sobre 1,0% [157]. Cargar demasiadas partículas de Pt podría causar problemas, como generar demasiados nanoclusters de Pt que cubren la superficie fotosensible de TiO_2 , disminuyendo la absorción de luz UV por el TiO_2 [152], [158]. También cantidades excesivas de partículas de Pt pueden deformar el campo potencial del TiO_2 haciendo que una parte de los huecos queden cerca de la unión TiO_2/Pt lo cual aumenta la probabilidad de recombinación de los electrones y los huecos [152], [159].

(c) Tamaño y dispersión de Pt. Cuanto menor es el tamaño de Pt, mayor es el número de sitios activos para la producción de hidrógeno. Una mejor dispersión de Pt proporciona una mayor cobertura de metal y un mayor contacto de la interfaz

metal/soporte [155], [160]. Además, las partículas de Pt bien dispersas pueden promover la separación de electrones y huecos mostrando una actividad más alta [161], [162].

(d) Estado químico de Pt. Para TiO₂ cargado con Pt, el Pt puede existir como Pt⁰, Pt⁺² y Pt⁺⁴. Según datos de la bibliografía no se ha conseguido aclarar cuál es el estado de oxidación del Pt más activo para este tipo de reacciones [126], [163], [164]. Se necesita un estudio más cuidadoso y sistemático para resolver la cuestión de qué estado químico de Pt es más favorable para la producción de hidrógeno. Esta confusión se debe en parte a las diversas síntesis empleadas para introducir el platino y las variaciones en la concentración de Pt, tamaño, estado de oxidación y morfología [122]. Aun así, hay estudios que parecen indicar que el Pt metálico es el co-catalizador más activo para la generación de H₂ con TiO₂-anatasa [164]. En esta tesis se ha conseguido obtener Pt⁰ partiendo de Pt⁺⁴ (Ec.3).



Como se muestra en numerosos estudios, la combinación del TiO₂ con metales nobles y particularmente con platino como co-catalizador, aumenta la fotoactividad del dióxido de titanio en esta reacción considerablemente. Esta combinación sigue siendo la mejor para la producción de hidrógeno. Cabe indicar que no hay un fuerte enlace químico entre las partículas de co-catalizador y los nanocristales de TiO₂. En concreto, las partículas de Pt se adhieren al TiO₂ mediante la interacción metal-soporte, debido a la superposición de los orbitales ocupados de Pt y los orbitales d desocupados de TiO₂ [21], [142], [165], [166].

Los fotocatalizadores TiO₂/Pd, TiO₂/Pt y TiO₂/Au son particularmente estables y eficientes para la producción de H₂ a partir de agua o biocombustibles bajo excitación UV, lo que se relaciona con sus altas funciones de trabajo (Pd = 5,6 eV, Pt = 5,7 eV y Au = 5,3-5,6 eV) y su capacidad para formar barreras Schottky efectivas con el TiO₂ [2]. Generalmente, los metales nobles muestran un estado metálico más estable que prevendría su oxidación durante la reacción de generación de H₂. La principal desventaja para un uso extendido es su escasez y elevado precio. Por esta razón,

muchos investigadores se están centrando en otros co-catalizadores alternativos [167], [168].

❖ **Co-catalizadores que no son metales nobles**

Como en el caso de los metales nobles, se ha observado que los co-catalizadores de metales de transición mejoran la separación de cargas y reducen la barrera de energía de activación para la producción de H_2 [169]. Metales como el Cu, Ni o Fe, son abundantes en la Tierra y tienen un menor coste que los metales nobles [27], [170]. Entre los diversos co-catalizadores de esta clase probados, por el momento, el cobre y el níquel son los elementos más estudiados; los catalizadores basados en Cu han demostrado ser particularmente atractivos [27]. Estos elementos en particular parece que exhiben comportamientos similares al Pt, aunque las velocidades de reacción reportadas hasta ahora están aún lejos de las obtenidas con metales nobles[171]. Bahruji et al. estudiaron la velocidad de producción de H_2 a través de foto-reformado de metanol utilizando óxidos de Cu, Ni y Fe sobre TiO_2 . Estos autores demostraron que la producción de H_2 aumenta a medida que la entalpía de reducción del óxido de metal disminuye [167].

Otros co-catalizadores que se están considerando son los sulfuros, boruros y fosfuros de metales de transición [172], [173]. Los sulfuros metálicos parecen materiales prometedores para la fotoproducción de H_2 y se han aplicado con frecuencia con diferentes agentes de sacrificio. De entre estos materiales se puede destacar el MoS_2 , ya que no es tóxico y relativamente estable contra fenómenos de fotocorrosión en comparación con otros sulfuros metálicos [174]. Varios estudios han demostrado que los catalizadores funcionalizados con MoS_2 presentan una producción de H_2 superior con respecto a sus homólogos de metales nobles[175]. Para foto-evolución de H_2 también se han propuesto como co-catalizadores algunas aleaciones que incluyen Mo, Zn y Ni, así como también enzimas de tipo hidrogenasa [176].

De los procesos fotoquímicos que se han mencionado anteriormente, los procesos basados en la escisión fotocatalítica del agua, así como los procesos de foto-reformado de especies orgánicas, se presentan como las soluciones más viables y atractivas para conseguir una producción de H_2 sostenible a pequeña y mediana escala. A continuación, se va a explicar cada uno de ellos de forma más detallada.

2.6. Proceso de disociación fotocatalítica del agua

La escisión fotocatalítica del agua para la producción de H_2 a partir de óxidos metálicos semiconductores, en particular el TiO_2 , ha recibido una atención extensa durante la última década por su potencial aplicación en el campo de la conversión y almacenamiento de la energía solar. El diseño de sistemas fotocatalíticos o fotoelectrocatalíticos ha permitido la realización de la escisión del agua total en un solo paso. Este método se basa en la capacidad del agua para ser reducida u oxidada (por la reacción con electrones y huecos fotogenerados, respectivamente) [177]–[180].

Mecanismo de reacciones

La luz produce la excitación del semiconductor, llevando a la formación de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia (Ec.4)



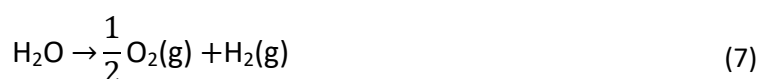
Los electrones y huecos inducidos por la luz son transferidos a sitios activos de la superficie y posteriormente consumidos por reacciones redox superficiales. En particular, los huecos separan las moléculas de agua en oxígeno gas e iones hidrógeno (Ec.5).



Simultáneamente, los electrones generados como resultado de la (Ec.4) reducen los iones hidrógeno a hidrógeno gas (Ec.6).



En general, la descomposición del agua se puede expresar como (Ec.7) [32],



A pesar de que es considerado el proceso ideal para la obtención de H_2 , la escisión fotocatalítica del agua sigue siendo un desafío a día de hoy, esto es debido a su principal inconveniente, como es la gran cantidad de energía que se requiere para la reacción (7), que necesita, además, superar importantes barreras cinéticas. Por supuesto, desde un punto de vista termodinámico, la reacción de disociación del agua según la (Ec.7) es un proceso energéticamente desfavorecido. Para que tenga lugar la transformación del agua en H_2 y O_2 inducida por la luz se necesita que los fotones aporten una energía mayor que la energía libre de Gibbs de 237 kJ/mol, lo que supone una barrera termodinámica. Además, este proceso se caracteriza por unas velocidades de producción de hidrógeno relativamente bajas, lo cual es debido principalmente a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco [20], [181].

Para el caso del TiO_2 , que es el fotocatalizador empleado en este trabajo, las velocidades de producción de H_2 que se obtienen en el proceso de la disociación fotocatalítica del agua son aún bajas. Esto se debe principalmente a las siguientes razones:

- I. Recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.
- II. Dificultad para encontrar buenos co-catalizadores, sobre todo si se quiere que no incluyan metales nobles, que faciliten la generación de las moléculas de H_2 y, especialmente, de O_2 , pues la semirreacción (4), que implica 4 huecos por molécula de O_2 y la formación de un doble enlace entre dos átomos más pesados que los de hidrógeno, tiene barreras cinéticas mucho mayores que las de la semirreacción (5). De la búsqueda de co-catalizadores sin metales nobles para la generación de H_2 ya se habló anteriormente; para la evolución de O_2 , los más activos son los óxidos de Ir y Ru, pero al ser ambos metales escasos se buscan activamente otros más abundantes, centrándose en la actualidad los trabajos en oxi-hidróxidos de Ni, Co y Fe o complejos Mn [182]–[184].
- III. Reacción inversa competitiva; como la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno es un proceso energéticamente desfavorecido, la reacción inversa podría tener lugar con facilidad, pues además se cataliza fácilmente por la mayoría de los co-catalizadores que se utilizan en dicha foto-disociación, por lo que puede competir fuertemente con la disociación del agua.

- IV. El bajo aprovechamiento de la luz solar por la imposibilidad de absorber fotones de luz visible debido al valor de la banda prohibida del TiO_2 (3.0-3,2 eV)[20], [29]. Esto ocurre también en el caso del foto-reformado.

2.7. Proceso de reformado fotocatalítico de orgánicos

La producción de hidrógeno a partir de derivados de biomasa renovables y agua utilizando materiales fotocatalíticos apropiados representa un método relativamente eficiente. Estos procesos de foto-reformado dan como resultado la transformación de una amplia gama de sustratos oxigenados derivados de biomasa en hidrógeno y diversas especies oxidadas. Lo que se busca es que toda la materia orgánica implicada acabe formando CO_2 , con lo cual se tendría un ciclo neutro de carbono (es el mismo CO_2 que fue capturado por las plantas el que vuelve a la atmósfera); aunque esto frecuentemente no se consigue. En caso de no llegar a CO_2 se busca al menos que las moléculas orgánicas resultantes tengan valor añadido. Obviamente, cada compuesto oxigenado se comporta de manera diferente según su estructura molecular, la cual rige su reactividad y su tendencia a la adsorción en las superficies activas.

La biomasa es hoy en día una fuente importante de bio-alcoholes a través de la fermentación de sacáridos o la producción de biodiesel (siendo el etanol el más común, aunque el glicerol y el metanol son también productos importantes). En general, cualquier estrategia de foto-reformado de biomasa conlleva un beneficio adicional en cuanto a la sostenibilidad, ya que puede activarse mediante la luz solar como la única entrada de energía [185], [186]. Además, otros procesos de reformado de biomasa no fotoinducidos suelen requerir tratamientos a temperaturas altas, incluyendo frecuentemente el paso de las mezclas hidroalcohólicas al estado vapor, lo que conlleva un fuerte gasto energético.

En este proceso, a diferencia de los procesos térmicos que presentan, además del citado gasto energético, problemas de degradación y formación de productos secundarios, los sustratos oxigenados (tales como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos o sacáridos) pueden someterse a reformado selectivo iniciado por la luz

(foto-reformado), dando como resultado H_2 y productos oxidados del alcohol de sacrificio en condiciones ambientales.

La producción de H_2 por foto-reformado en soluciones acuosas se basa en la habilidad de algunas especies orgánicas, conocidas como agentes de sacrificio, para donar electrones a los huecos positivos formados en el fotocatalizador iluminado, siendo eventualmente oxidadas hasta CO_2 . Estas sustancias son más reactivas que el agua, y se consumen de forma irreversible y rápida [187]. Mientras que los protones generados en ese proceso de oxidación, que provienen tanto del agua como del alcohol (mayoritariamente del alcohol) [188], aceptan los electrones y son reducidos formando hidrógeno [16].

Las cargas (electrones y huecos) generadas en el fotocatalizador al absorber la luz desencadenan las reacciones que llevan al foto-reformado de las sustancias derivadas de la biomasa en presencia de agua (reducción de agua y oxidación del alcohol, respectivamente). De acuerdo con lo expuesto, el H_2 es obtenido mientras que los agentes de sacrificio son mineralizados. Los reactivos de sacrificio son utilizados para mejorar la separación de carga mediante la captación de huecos. Esto puede tener lugar o bien a través de (i) la interacción directa de orgánicos con los huecos libres o con los huecos atrapados en la banda de valencia del semiconductor [189]–[191], o (ii) mediante el ataque de los radicales OH producidos por la reacción entre los huecos y los grupos hidroxilo de la superficie o el agua adsorbida [192], [193]. Estos caminos de reacción pueden ocurrir en paralelo y no es fácil distinguir uno del otro [194], [195].

Kondarides y colaboradores probaron que la luz solar simulada puede impulsar la transformación completa en CO_2 de los compuestos oxigenados derivados de la biomasa en fotocatalizadores TiO_2/Pt sin desactivación, obteniendo velocidades de reacción notablemente altas. Cabe señalar que los modelos cinéticos recientes son consistentes con el hecho de que los fenómenos de adsorción-desorción son los factores principales que afectan a las velocidades de reacción [196], [197].

El foto-reformado puede verse pues como un proceso intermedio entre la disociación fotocatalítica del agua y la foto-oxidación total de la materia orgánica para dar CO_2 y agua. En este caso, al igual que en la foto-disociación del agua, la energía es proporcionada únicamente por la luz solar, al igual que ocurre en procesos que tienen

lugar en la naturaleza, como es el caso de la fotosíntesis. Mientras que en lo referente a la producción de H_2 , la foto-disociación del agua ha sido estudiada intensamente en los últimos 30 años, el foto-reformado, a pesar de su eficacia, es un método relativamente menos explorado. A pesar de esto, es un método particularmente atractivo ya que permite, de forma simultánea, generar H_2 a partir de fuentes renovables y además hay una fácil disponibilidad del agente de sacrificio y una alta eficiencia del proceso en una amplia variedad de fotocatalizadores.

Basándonos en la alta actividad, versatilidad y eficiencia energética del reformado fotocatalítico de compuestos oxigenados derivados de la biomasa, esta tecnología tiene un gran potencial para ampliar la cartera de procesos para la generación de hidrógeno. Además, las materias primas involucradas son baratas y la luz solar se puede utilizar como la única fuente de energía [198].

Termodinámica

El foto-reformado puede considerarse un proceso más viable que la disociación del agua desde un punto de vista termodinámico, ya que los alcoholes utilizados en este proceso se oxidan más fácilmente que el agua. El reformado de muchos compuestos oxigenados para dar sólo CO_2 y H_2 es endotérmico [199], es el caso de los alcoholes utilizados habitualmente, como el metanol o el etanol. Por ejemplo, en el caso del etanol, la energía libre de Gibbs es de $97,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que indica que es una reacción ligeramente endotérmica [200]. De este modo, es necesario el aporte de energía (solar) para producir hidrógeno, pero es una reacción que se puede llevar a cabo sin la necesidad de un aporte muy grande de energía como ocurre en el caso de la disociación del agua en H_2 y O_2 . Así, la energía lumínica permite la generación de productos, entre los que el H_2 tiene interés como vector energético.

Mecanismo general y reacciones

El reformado fotocatalítico de un alcohol se produce en la superficie del semiconductor después de la absorción de la luz y la excitación de la banda prohibida. En consecuencia, se considera un mecanismo de reacción general cuyos pasos elementales, asumiendo que el semiconductor es TiO_2 , son los siguientes [132]:

1) Absorción de luz y generación de e^- - h^+



2) La adsorción de las especiesceptoras (EA) y donantes de electrones (ED), en los sitios de adsorción apropiados en la superficie del fotocatalizador.

3) La reacción de los portadores de carga fotoproducidos e^- y h^+ , con especiesceptoras (EA) o donadoras (ED), respectivamente, adsorbidas en la superficie del fotocatalizador:



En competencia con la muy rápida recombinación de e^- y h^+ liberando calor o fotones fotoluminiscentes.



4) La desorción de productos (o especies intermedias en un mecanismo de pasos múltiples) desde la superficie del fotocatalizador.

En concreto, para el sistema estudiado en esta Tesis se puede representar de una forma simple el esquema general de reacciones y procesos que ocurren tras irradiar la partícula de fotocatalizador con luz para la generación de hidrógeno (Figura 8):

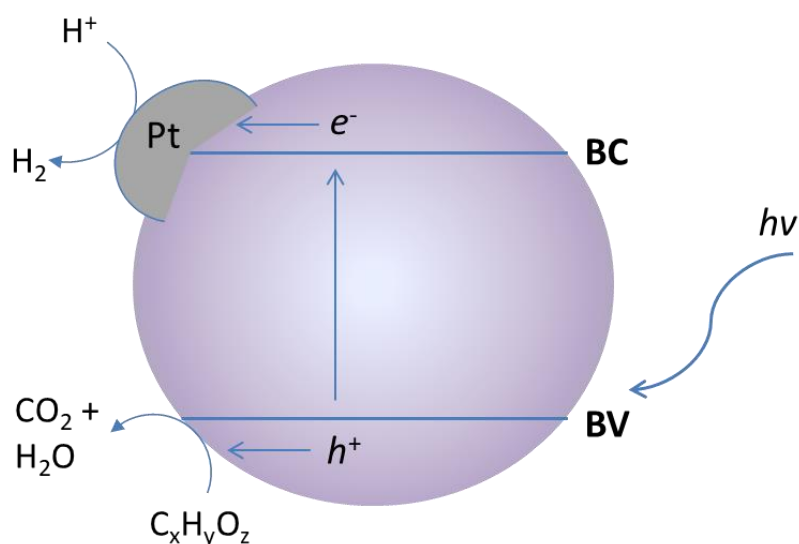


Figura 8. Representación esquemática simple de las reacciones del foto-reformado de bioalcoholes sobre un fotocatalizador TiO_2/Pt tras ser irradiado.

En la Figura 9 se presenta la ruta general de reacciones para el foto-reformado de compuestos oxigenados que permite ajustar la mayoría de los resultados experimentales publicados en la literatura [16]:

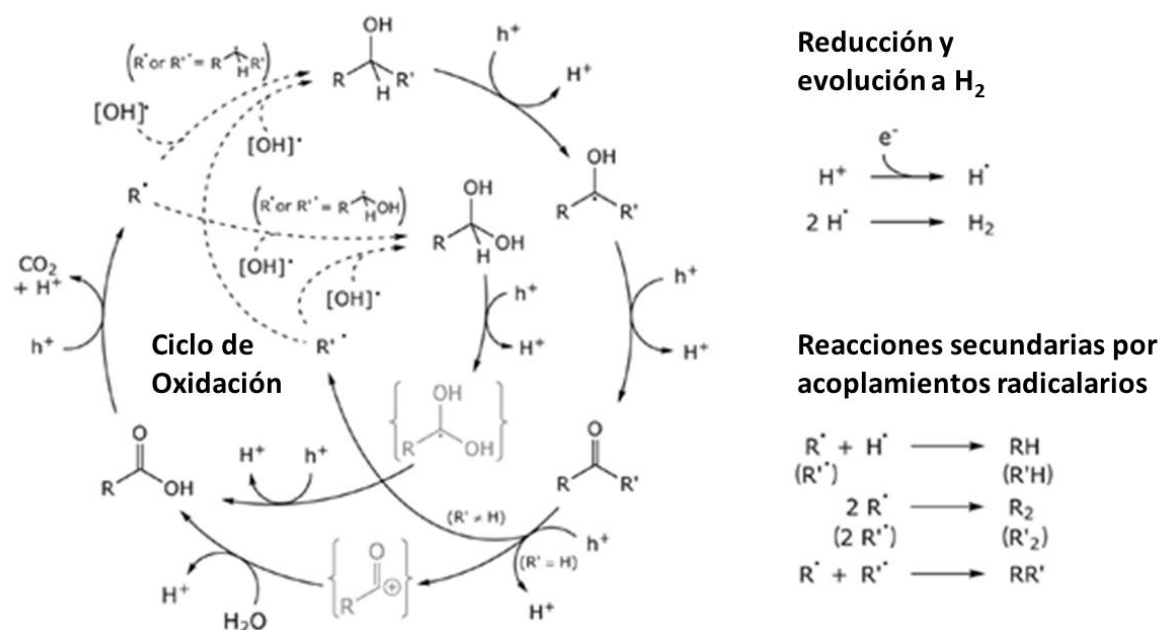


Figura 9. Mecanismo general para el foto-reformado de compuestos oxigenados promovido por los huecos y electrones fotogenerados [16].

Esta ruta sugerida en la Figura 9 es consistente con el reformado completo a CO_2 , observado experimentalmente en varios compuestos, o con el reformado parcial para dar otros compuestos oxigenados. Este mecanismo está promovido por huecos y electrones. La ruta propuesta tiene forma cíclica para así tener en cuenta el reformado de cualquier molécula polioxigenada compleja. Donde R y R' = H o C^n ; C^n = cadena principal lineal con n átomos de carbono.

En el lado de la oxidación de la Figura 9, se observa la transformación secuencial de alcoholes primarios y secundarios en los correspondientes compuestos carbonilo (aldehídos y cetonas, respectivamente), así como la transformación oxidativa de estos últimos en ácidos carboxílicos y radicales alquilo, y la descarboxilación oxidativa de los ácidos. Dentro de cada ciclo, los radicales alquilo se pueden acoplar a radicales hidroxilo formando nuevos alcoholes de cadena más corta (R o R' se convertirán en cadenas C^{n-1}), cerrando así el ciclo helicoidal (flechas discontinuas). El reformado de los alcoholes más pequeños continuaría idealmente hasta la oxidación completa a CO_2 . Las moléculas con múltiples grupos hidroxilo, tales como polioles o sacáridos se oxidarían a través del ciclo interno.

Los protones se reducirían a átomos de hidrógeno y posteriormente evolucionarían formando hidrógeno molecular (H_2), mientras que en las reacciones secundarias de acoplamiento radical, los radicales alquilo pueden acoplarse también con átomos de hidrógeno adsorbidos o con otros radicales alquilo llevando a la formación de subproductos de alcano. Todas las especies representadas se han observado experimentalmente en estudios de la literatura, excepto aquellas que se muestran en la (Fig. 9) como estructuras sombreadas. En un paso adicional del mecanismo, la presencia de grupos alquilo terminales conduciría a la producción del alcano correspondiente (excepto en el caso del metanol, que no produce alcano). En polioles sin grupos alquilo terminales no se pudieron detectar productos de tipo alcano. Los subproductos (intermedios) como las cetonas, los aldehídos o los ácidos residirían principalmente en la fase líquida, y las especies adsorbidas o transitorias como los radicales alquilo podrían ser encontrados en la superficie del fotocatalizador [16].

Un resumen de las etapas de esta ruta general sería:

Etapas 1: deshidrogenación del alcohol para formar un radical de tipo 1-hidroxil alquilo.

Etapas 2: una segunda deshidrogenación para formar el correspondiente compuesto carbonílico.

Etapas 3: La disociación oxidativa del compuesto carbonílico se derivaría en ácido carboxílico y un radical alquilo.

Etapas 4: Descarboxilación oxidativa del ácido, eventualmente, en CO_2 y un radical alquilo libre.

2.7.1. Agentes de sacrificio

En general, hay un aspecto que se considera esencial y que deben presentar los agentes de sacrificio para poder obtener una generación de H_2 eficiente, y es la presencia de grupos hidroxilo [201], [202]. Por ello, los alcoholes son especies apropiadas para este tipo de reacciones. No solamente es importante que haya grupos OH en la molécula, sino el número de grupos que hay, ya que esto influye tanto en la eficiencia de la generación de H_2 como en la eficiencia de mineralización del alcohol. Cuanto mayor número de hidrógenos haya en posición alfa de hidroxilos en el alcohol, en general, mayor producción de H_2 se obtiene. Por el contrario, la formación de hidrocarburos se ve disminuida con el aumento de grupos OH. Estos grupos tienen dos funciones principales en la producción de H_2 : 1) proporcionar un ancla para la adsorción química del alcohol sobre el TiO_2 y 2) servir como un captador eficaz de huecos para desencadenar la reacción del foto-reformado. En la literatura [28] se pueden encontrar algunos alcoholes que han sido utilizados como agentes de sacrificio, estos son: metanol, etanol, glicerol, 2-propanol, butanol, 1,2-etanodiol y 1,2-propanodiol, aunque también otros compuestos orgánicos han sido utilizados, como ácido acético y acetaldehído. Usando polioles C3 (glicerol, propilenglicol e isopropanol), Fu et al. [203] informaron que el aumento de los grupos OH en la estructura del agente de sacrificio da como resultado un aumento de la generación de H_2 sobre un catalizador TiO_2/Pt . Esto se atribuyó a la función dual de los grupos OH. Sin embargo, se han encontrado algunos resultados controvertidos en la literatura [204], [205], ya que algunos estudios han demostrado que el aumento de la complejidad de

la estructura del agente de sacrificio utilizado resulta en una disminución de las velocidades de producción de H_2 .

Los agentes de sacrificio proporcionan una separación eficiente entre electrones y huecos debido a que reaccionan con los huecos fotogenerados, lo que resulta en eficiencias cuánticas más altas. Diferentes estudios han demostrado que sin agente de sacrificio la producción de hidrógeno es mínima. Las velocidades de producción de H_2 son mayores usando alcoholes primarios en comparación con alcoholes secundarios, siendo la actividad catalítica mucho menor utilizando alcoholes terciarios [119]. Algunos parámetros relacionados con los alcoholes que influyen en la velocidad de producción de H_2 son: la polaridad del alcohol utilizado y el impedimento estérico. Si hay un parámetro que se considera fundamental para que estas reacciones sean eficientes es la presencia de hidrógenos alfa en el carbono donde se une el grupo OH. Ya que, de los bioalcoholes que han sido probados como agentes de sacrificio para fotoproducción de H_2 , aquellos que tienen al menos un átomo de hidrógeno unido a un carbono en la posición alfa son los que han dado mayores velocidades de reacción[206].

A continuación, se detallan los alcoholes más estudiados como agentes de sacrificio durante los últimos años: metanol, etanol y glicerol. También se comenta el isopropanol, ya que es uno de los bio-alcoholes utilizados en esta tesis. Así se presentan resultados de las investigaciones realizadas por diversos autores y sus productos de oxidación obtenidos.

Metanol

Actualmente, la producción de metanol se basa en gran medida en la transformación catalítica del gas de síntesis, que a su vez se obtiene a partir de hidrocarburos fósiles mediante el reformado del vapor. La biomasa también es una fuente viable de gas de síntesis, que luego es convertido en metanol mediante una tecnología catalítica establecida [207]. Es sólo en este segundo caso cuando el proceso puede considerarse verdaderamente renovable, pues el CO_2 generado en el foto-reformado es el mismo que fue capturado poco antes por la planta desde la atmósfera.

De entre todos los bioalcoholes, el metanol es la molécula empleada con mayor frecuencia debido a que es la más simple desde un punto de vista estructural y químico; además se puede considerar como una fuente de hidrógeno adecuada ya que contiene la relación más alta de hidrógeno a carbono (4:1)[143]. Es conocido que es más fácil de foto-oxidar que el agua y se usa habitualmente como donador de electrones o "atrapador de huecos". La variación de energía libre estándar para el reformado con metanol es ligeramente positiva. Probablemente es la molécula que ha recibido más atención en procesos de foto-reformado debido a las relativamente altas velocidades de producción de hidrógeno comúnmente observadas, por ello se considera la molécula modelo para la reacción de producción de H_2 fotocatalítico.

Tras diferentes estudios realizados por investigadores, se ha establecido un consenso sobre la secuencia de reacción del metanol [208]. Después de ser adsorbido en la superficie del fotocatalizador, como se ilustra en la Figura 10, estos son los pasos elementales del foto-reformado del metanol en condiciones anaeróbicas, así como los productos y las especies intermedias detectadas:

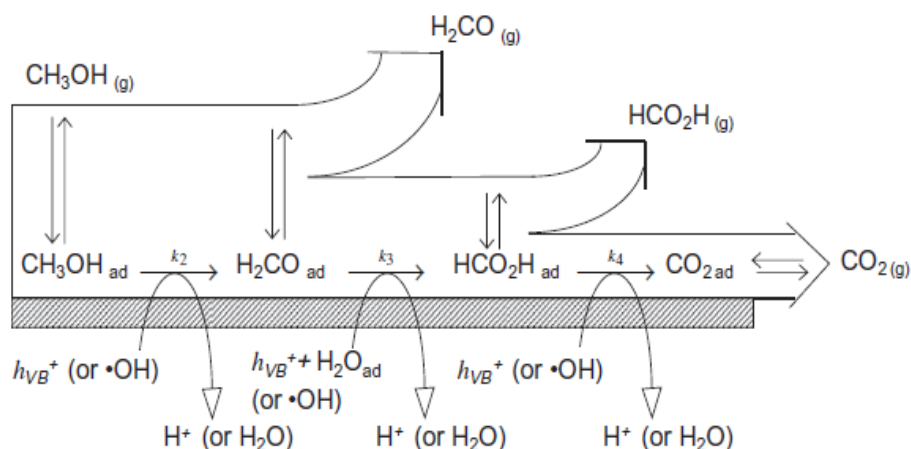


Figura 10. Esquema de reacción de la oxidación fotocatalítica del metanol en fase vapor en la superficie de un fotocatalizador de TiO_2 en estado estacionario[16].

El metanol (puede adsorberse tal cual o como anión metoxi) y el agua se adsorben competitivamente en la superficie del óxido. El metanol es primero deshidrogenado a formaldehído, que a su vez puede ser oxidado a ácido fórmico; antes de desorberse, éste puede permanecer sobre la superficie como ácido o como formiato. La formación

de estas especies intermedias puede tener lugar por la interacción de las especies orgánicas con a) los huecos de la banda de valencia, o b) con radicales hidroxilo (OH). En el caso de la interacción con los radicales OH, en primer lugar ocurrirá la adsorción del agua, ésta reaccionará con los huecos de la banda de valencia formando protones y radicales OH adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, aunque también puede ser que el agua se disocie primero para dar un anión OH^- , y éste capture luego el hueco. De este modo, los huecos o los OH reaccionarían con las especies orgánicas, en este caso con el metanol, produciendo formaldehído y H^+ o agua, respectivamente. A continuación, se seguiría con las etapas de oxidación de manera semejante. Es importante que el alcohol tenga un H en la posición alfa, ya que ese es el que va a ser atacado en la deshidrogenación para generar el H^+ o el H_2O , como muestra el esquema de la (Fig. 9). El formaldehído y el ácido fórmico son las principales sustancias que se forman en esta secuencia de reacción, ambos productos tienden a permanecer en la fase acuosa cuando se trata de reacciones producidas en suspensiones líquidas, y pueden experimentar un posterior reformado (oxidación) hacia la obtención de CO_2 . Así pues, la descarboxilación oxidativa del ácido fórmico en CO_2 y átomos de hidrógeno sería el último paso, generando la mineralización completa del agente de sacrificio[209], [210].

Respecto a la formación de H_2 , Li y colaboradores [211] propusieron en su mecanismo que los protones derivados principalmente de etapas de oxidación del metanol en los sitios activos de la superficie deberían migrar hacia las partículas de Pt donde serían reducidos por los electrones. La presencia de agua acelera estos procesos (y por lo tanto la generación H_2), en principio proporcionando un medio continuo para la conducción de protones. Como productos secundarios también aparecen normalmente el formaldehído, monóxido de carbono, el metano, el metil formiato, el dimetiléter, ácido fórmico y el acetaldehído. Se establece una competencia en cada paso, entre la posterior oxidación y la desorción de las especies intermedias adsorbidas. Cuanto mayor es la tasa de desorción con respecto a la velocidad de oxidación, mayor es la tasa de acumulación de ese intermedio en la fase fluida, y, en consecuencia, menor es la selectividad hacia el CO_2 . La transformación paso a paso del metanol propuesta por varios autores tiene como paso cinético relevante la

transformación de las especies de tipo carboxilato en especies de carbono con cantidades de hidrógeno reducidas [21], [208].

Etanol

El etanol también ha sido ampliamente estudiado como agente de sacrificio para la producción de H_2 , ya que es solo un poco más complejo que el metanol, pero a diferencia de este último, es mucho menos tóxico. Además, se puede producir a gran escala a partir de biomasa renovable [16].

En el caso del etanol, la reacción es más endotérmica que en el metanol. El uso de bioetanol como combustible en sí mismo o como combustible para motores de combustión interna es una tecnología madura. Con respecto a desarrollos futuros en la implementación de celdas de combustible para el transporte y la generación de energía, el etanol también es considerado como un portador de H_2 viable. Cuando se usa este alcohol como agente de sacrificio, siguiendo el esquema general indicado anteriormente, durante el proceso de foto-reformado se obtiene principalmente acetaldehído, además de H_2 . En un primer paso, la deshidrogenación del etanol avanza rápidamente en un proceso en el que el alcohol es atacado por dos huecos llegando a la formación de acetaldehído. La reacción procede luego por la descomposición de CH_3CHO hacia CH_4 y CO o la oxidación hacia CH_3COOH , seguido de su descomposición en CH_4 y CO_2 . Otros productos secundarios que se pueden obtener son el CH_2CH_2 y el 1,1-dietoxietano. La completa mineralización del etanol tiene lugar en menor medida, considerando la baja tendencia del acetaldehído a adsorberse en la superficie del fotocatalizador, lo que, por lo tanto, limita su posterior degradación por reacción con los huecos. La transformación activada por la luz del etanol puede seguir diferentes rutas en diversos grados de selectividad. Parece que las tecnologías fotocatalíticas proporcionan diversas vías de reacción y pueden permitir la producción de H_2 a altas selectividades y/o rendimientos [1], [200], [212]–[214].

Glicerol

El interés en el reformado fotocatalítico del glicerol está experimentando un impulso notable, ya que un gran número de investigadores se han interesado por este alcohol debido a su disponibilidad y bajo precio, motivado éste por el hecho de ser un

subproducto de la fabricación del biodiesel, y debido también a las altas selectividades y eficiencias que se consiguen con él [215]. El glicerol posee tres grupos hidroxilo propensos a la deshidrogenación y, por lo tanto, podría permitir la obtención de rendimientos de H_2 superiores a los de otros alcoholes y polioles, como informaron Bowker y colaboradores [201], [216]. En general, los rangos de las velocidades de reacción máximas de producción de H_2 están en el mismo orden que los de metanol y etanol.

Su foto-oxidación produce, aparte de H_2 , productos químicos tales como: dihidroxiacetona, glicolaldehído, gliceraldehído, ácido fórmico y dióxido de carbono. En un estudio sobre la generación de hidrógeno con un catalizador Cu-TiO₂ y glicerol como agente de sacrificio, Montini et al. [217] encontraron en fase líquida 1,3-dihidroxiopropanona e hidroxiacetaldehído con una menor presencia de 2,3-dihidroxiopropanal, 1,2-etanodiol, hidroxiacetona y dos isómeros de dimetil-1,4-dioxano. Kait et al. Identificaron gliceraldehído, ácido glicólico y ácido oxálico como productos intermedios de la foto-oxidación de glicerol bajo iluminación con luz visible.

Isopropanol

No hay muchos estudios reportados en la bibliografía sobre producción de H_2 utilizando el 2-propanol como agente de sacrificio. No obstante, según datos recogidos por algunos autores [218] el isopropanol es un alcohol adecuado para realizar este tipo de reacciones, ya que consigue obtener unas velocidades de reacción significativas.

Bien es cierto que, si lo comparamos con los otros alcoholes nombrados anteriormente el isopropanol es el que presenta la actividad más baja para la generación de H_2 . Yang et al. [219] examinaron suspensiones irradiadas con UV de Pt/anatasa en diferentes mezclas de alcohol/agua y observaron que las velocidades de reacción de H_2 seguían el orden: metanol \approx etanol $>$ 1-propanol \approx 2-propanol $>$ 1 butanol. Estableciendo así una correlación entre la velocidad de producción de H_2 y la polaridad del alcohol.

Cabe señalar que, según algunos estudios, los principales productos de reacción en el foto-reformado con isopropanol para la obtención de H_2 , son la acetona y el hidrógeno. Pudiéndose identificar algunos compuestos intermedios como el formiato, acetato, CO₂ y CH₄ en atmósfera de N₂ [142], [154], [220]. En la escasa literatura sobre

el foto-reformado de 2-propanol, se pueden encontrar diferentes resultados; Bahruji et al., por ejemplo, detectaron CH_4 , CO_2 y H_2 como los principales productos [216]. Fu et al. consiguieron obtener la foto-reformación completa (CO_2 y H_2) [221], mientras que Shiragami et al. [222] solo detectaron H_2 y acetona como productos mayoritarios, como es el caso del presente trabajo. A diferencia del 2-propanol, la acetona tiene una afinidad menor por la superficie del TiO_2/Pt debido a la falta de grupos OH. Por lo tanto, la transición de acetona a carboxilatos es más compleja.

2.7.2. Factores que influyen en el foto-reformado de alcoholes

Temperatura

Cabe señalar que la temperatura de reacción es un parámetro relevante, pero existen pocos estudios sobre la influencia de la temperatura en la producción fotocatalítica de hidrógeno[15].

Las reacciones fotocatalíticas acuosas tienen lugar a temperaturas ambiente o cercanas al ambiente (20-60°C). Así, dadas las condiciones suaves involucradas, las reacciones secundarias se minimizan, lo que hace que las selectividades a los productos de interés sean altas [197]. Esto representa una clara ventaja sobre los procesos de reformado termocatalítico [223]. En los rangos de temperatura mencionados, las velocidades de reacción en el foto-reformado aumentan con la temperatura. En su trabajo de foto-reformado de varios alcoholes derivados de la biomasa sobre TiO_2/Pt en agua, Kondarides y colaboradores demostraron que las eficiencias pueden mejorarse calentando suavemente las suspensiones. Los intervalos de temperatura entre 30 y 70°C se exploraron para el foto-reformado de etanol en TiO_2/Pt confirmando este efecto. Incluso los pronunciados aumentos de las velocidades de producción de H_2 al aumentar de 25 a 90°C se han publicado recientemente bajo luz UV usando glicerol acuoso como medio de reacción.

En general, se puede decir que la temperatura es un parámetro que mejora la actividad en el foto-reformado, sin embargo, es un fenómeno cuya física no es conocida ya que es posible que se produzcan efectos sinérgicos entre las fuentes de energía térmica y lumínica [196], [224].

Basándose en la mejora del foto-reformado al aumentar la temperatura, el doble aprovechamiento de la irradiación solar mediante la activación del semiconductor por la luz y por el calentamiento local es un fenómeno que ejerce beneficios obvios en la generación de H_2 .

Efecto de la intensidad de la luz

La intensidad de la luz incidente ejerce una influencia obvia en las reacciones fotocatalíticas. Dado que la separación de carga en un semiconductor es causada por los fotones incidentes, aumentando la irradiación a una longitud de onda apropiada generalmente se obtienen mayores velocidades de reacción [225], [226]. A irradiaciones de intensidad más baja se deberían observar dependencias lineales de las velocidades de reacción versus intensidad en el caso extremo donde todos los fotones conducen a la transferencia de carga, mientras que se esperan dependencias de la raíz cuadrada de la intensidad en escenarios donde domina la recombinación de electrón-hueco; entre ambas situaciones, se pueden observar comportamientos intermedios [227].

De acuerdo con el razonamiento antes mencionado, las eficiencias cuánticas tienden a aumentar bajo irradiaciones bajas, situación en que todos los portadores de carga generados por los fotones alcanzarían la superficie del fotocatalizador. Teóricamente, el rendimiento de cualquier sistema de foto-reformado debería mejorarse aumentando la irradiación, siempre y cuando sea por debajo de dicho umbral.

pH

El pH es un factor a tener en cuenta. La acidez o basicidad de los medios acuosos puede afectar a los resultados de un proceso fotocatalítico de varias maneras. Esto es debido a la interacción de varios fenómenos fisicoquímicos influenciados por el pH, como son: las posiciones de las bandas de energía del semiconductor, la carga superficial, la forma de adsorción del alcohol, los potenciales redox de las moléculas del alcohol y los protones, la estabilización de productos intermedios o productos de reacción, y la agregación de partículas [1], [228].

Dada la complejidad de la influencia del pH y las numerosas combinaciones de fotocatalizador/alcohol posibles, las tendencias o modelos no son de utilidad general.

Sin embargo, se puede decir que hay una dependencia de la eficiencia del foto-reformado con el pH. No se espera que la estructura global de un semiconductor cambie significativamente con las variaciones de pH, aunque los fenómenos de superficie y los de transferencia de carga tienden a verse afectados por la naturaleza de la interfaz [229], [230].

A pH muy altos, como sería pH=13, la disponibilidad más limitada de protones se ha sugerido como una posible causa de la caída de la actividad fotocatalítica en la producción de H₂. Ocasionalmente, el punto de carga cero para el TiO₂ (pH ≈ 6) se ha reivindicado como la situación óptima para una mejor adsorción, y, por lo tanto, un aumento de las velocidades de producción de H₂. Además, la producción de H₂ a partir de agentes de sacrificio no ácidos como los alcoholes generalmente es más eficiente también a pH neutro o ligeramente básico [231], [232].

Relación agua/alcohol

La transformación de sustancias oxigenadas por foto-reformado requiere la participación del agua como reactivo implicado en la oxidación para la producción estequiométrica de H₂. Esto es debido a que la presencia de agua en la superficie del fotocatalizador influye en la cinética de la reacción dado que es precursor de los radicales hidroxilos intermedios o también como medio de conducción de protones asegurando el transporte de éstos a los sitios de reducción. Por ello, en ausencia de agua, la producción de H₂ está limitada [21], [208].

La cantidad del agente de sacrificio también es un requisito importante para un foto-reformado eficiente, ya que las concentraciones demasiado altas resultan perjudiciales para las actividades y selectividades para completar el reformado (y por lo tanto, para el H₂). Así pues, de manera simple puede decirse que los sistemas óptimos son aquellos en los que las relaciones agua/alcohol caen dentro de regímenes intermedios. De este modo, queda claro que la relación agua/alcohol es un factor de vital importancia para la selectividad del proceso [16].

Cantidad de catalizador

Como muchas otras nanopartículas, cuando se encuentran en soluciones acuosas, las nanopartículas de TiO₂ tienen grandes superficies específicas con alta energía

superficial y esta alta energía superficial puede conducir a la agregación de partículas (siendo éste un factor muy influido por el pH), lo que resulta en la disminución de las áreas superficiales y, además, en un cambio en su capacidad de dispersión de luz. En un sistema acuoso, se ha encontrado que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de un óxido metálico disminuye debido a la agregación. Jassby et al. informaron de que la actividad fotocatalítica del TiO_2 en la generación de radicales hidroxilo libres variaba con la estructura y tamaño de los agregados [233]. El estudio presentó que la reactividad del TiO_2 podría reducirse a medida que los agregados se hacen más grandes y más densos. Del mismo modo, Lakshminarasimhan et al. propuso que la aglomeración de nanopartículas de TiO_2 era crítica para la producción de hidrógeno fotocatalítico en solución acuosa de metanol [234]. Los autores enfatizaron en que la producción de hidrógeno y la aglomeración coloidal deben estar directamente relacionadas. También Li et al. observaron que la desagregación de las nanopartículas de TiO_2 pudo mejorar la adsorción de los reactivos y la atracción electrostática aceleró la velocidad de foto-reacción [235]. Tras estos estudios, queda claro que cuanto mejor sea la dispersión del catalizador en el líquido mejor será la producción de H_2 , es por esto que muchos estudios se han centrado en la mejora de la estabilidad de la dispersión para partículas de TiO_2 en agua [236].

Por tanto, aunque la concentración de catalizador más adecuada para las suspensiones en el foto-reformado va a depender de las características de absorción de luz y del comportamiento de agregación del polvo en el medio de reacción, el uso de concentraciones limitadas de fotocatalizador generalmente va a resultar ventajoso en este sentido [16], [237].

Reactividad de los alcoholes y estructura

La eficiencia y la selectividad del foto-reformado de moléculas hidroxiladas dependen claramente de la estructura de los alcoholes. Cada alcohol se comporta de manera diferente según su estructura molecular, la cual rige su reactividad y su tendencia a la adsorción en las superficies activas. Las comparaciones directas bajo condiciones análogas han permitido que se esbocen algunas tendencias. Se ha propuesto que la reactividad de alcoholes, por lo general, varía en el orden: secundario > primario >

terciario [238]. Sin embargo, otros investigadores han concluido de manera diferente, afirmando que los alcoholes primarios son los más eficientes para la evolución de H_2 .

El número y la proximidad de los grupos hidroxilo en una estructura de carbono dada también determina la distribución de los productos de reacción. Un estudio sobre una serie de alcoholes utilizando fotocatalizadores Pd/TiO₂ reveló que los alcoholes que tienen grupos OH aislados, y de ese modo mayores proporciones de zonas alifáticas, producen más alcanos [203], [218].

Gas inerte

En la producción de H_2 se ha sugerido que manteniendo simplemente un flujo de gas inerte a través del medio de reacción se regeneran más fácilmente los sitios activos de la superficie para que tenga lugar la reacción posterior[16]. Kondarides y colaboradores obtuvieron resultados muy satisfactorios sobre el reformado impulsado por luz solar de varios compuestos oxigenados derivados de la biomasa como el metanol o el etanol entre otros [197][224]. Se logró así, una conversión completa hasta CO₂ en fotocatalizadores TiO₂/Pt haciendo fluir Ar para eliminar continuamente los productos gaseosos, consiguiendo una producción máxima de H_2 [239]. El Argón ha sido también el gas elegido para los experimentos realizados en este estudio.

Comparación Foto-disociación del agua y Foto-reformado de alcoholes

A modo de resumen, si comparamos ambos métodos queda demostrado que el foto-reformado de alcoholes es un método más eficaz para generar H_2 debido a que[2], [21], [138], [240], [241]:

- 1- Los agentes de sacrificio son oxidados por los huecos más fácilmente que el agua, siendo una oxidación más rápida e irreversible.
- 2- La generación de H_2 mediante foto-reformado necesita fotones con menos energía que en el caso de la foto-disociación del agua.
- 3- Las velocidades de producción de H_2 son de al menos 2 órdenes de magnitud mayores que las obtenidas en agua pura.
- 4- La energía externa en ambos procesos es proporcionada por una única fuente externa, la luz solar.

5- El uso de agentes de sacrificio derivados de la biomasa le da al proceso un valor añadido.

6- La materia prima es barata y abundante.

Al comparar ambos métodos, encontramos que sus principales inconvenientes son:

Foto-disociación del agua: rápida recombinación del par e^-/h^+ y la necesidad de mucha energía para separar las moléculas de agua.

Foto-reformado de alcoholes: Producción de subproductos carbonosos.

En este estudio, como ya se ha comentado anteriormente, el método fotocatalítico utilizado ha sido el foto-reformado de alcoholes. A pesar de la cantidad de resultados sobre la producción de H_2 por foto-reformado que se encuentran en la literatura, la productividad obtenida en cada caso es difícil de comparar debido a la gran variedad de factores que influyen en el proceso. Por eso, se necesitaría un factor que permitiera comparar los resultados de una forma estándar, este factor es la eficiencia cuántica.

2.8. Eficiencia cuántica y modelado

Considerando que cualquier método para la generación de hidrógeno requiere de una inversión de recursos para ser adaptado a la escala industrial, solo aquellos que muestren los valores de eficiencia más altos serán elegidos para aplicaciones industriales.

Se han definido dos parámetros de eficiencia fotocatalítica relacionados con la generación de H_2 para poder comparar con precisión la eficacia de los procesos fotocatalíticos que se producen durante la reacción. Uno de ellos es la llamada eficiencia cuántica. Para nuestra reacción se define, de acuerdo con la recomendación IUPAC [242], como la relación entre el número de moléculas de H_2 producidas y el número de fotones absorbidos por la muestra (Ec.8).

$$\eta_q(\%) = \frac{2 \times r \text{ (mol m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}}{e^a \text{ (Einstein m}^{-3}\text{s}^{-1}\text{)}} \quad (8)$$

Esta ecuación tiene en cuenta que se requiere la transferencia de dos electrones para producir una molécula de H_2 . Este valor viene del cálculo de la selectividad que tiene en cuenta el número de portadores de carga que hacen falta para obtener un mol de hidrógeno.

La velocidad de reacción puede calcularse fácilmente a partir de experimentos fotocatalíticos; sin embargo, para conocer el denominador, que es la velocidad volumétrica de absorción de fotones e^a , se requiere resolver la ecuación de transferencia radiativa (ETR) en el reactor utilizado para medir las propiedades fotocatalíticas.

La segunda eficiencia, de acuerdo con la IUPAC, es la denominada eficiencia cuántica aparente de la reacción y se puede determinar de la siguiente manera:

$$\eta_p(\%) = 100 \times \frac{2 \times r(\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}) \times V(\text{m}^3)}{q(\text{Einstein m}^{-2} \text{s}^{-1}) \times A(\text{m}^2)} \quad (9)$$

Dado que la cantidad de fotones absorbidos es extremadamente difícil de medir, en la práctica se usan habitualmente rendimientos cuánticos aparentes, que vienen definidos por la (Ec.9), donde, además de la velocidad de reacción definida anteriormente, V es el volumen del reactor, y q representa el flujo de radiación incidente en la superficie iluminada (A).

Como se ha comentado, la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (e^a) se obtuvo resolviendo la ETR en el sistema del reactor. La ETR para la fase líquida determina la variación de intensidad de la radiación $I_{\lambda, \underline{\Omega}}$ (asociada a un haz de luz con longitud de onda λ que se propaga en la dirección de un vector de ángulo sólido $\underline{\Omega}$ a través de una dirección del espacio s) y puede expresarse como la (Ec.10) suponiendo que (i) la emisión de radiación es insignificante (a temperatura ambiente) y (ii) se cumple la condición de estado estacionario durante los procesos fotocatalíticos.

$$\frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x})}{ds} = -\kappa_{\lambda} I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}) - \sigma_{\lambda} I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda, \underline{\Omega}'}(\underline{x}) d\Omega' \quad (10)$$

Para resolver la (Ec.10), que considera la absorción de radiación y el efecto de dispersión del catalizador, es necesario determinar, en primer lugar, las propiedades ópticas de las suspensiones con el fotocatalizador. Esto es (i) el coeficiente de absorción en la suspensión κ_λ , el coeficiente de dispersión en la misma σ_λ (ambos dependientes de la longitud de onda) y la función de fase de la dispersión $p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$ que da la probabilidad de que luz propagada en la dirección Ω' sea dispersada en la dirección Ω por la suspensión.

Para obtener estas propiedades ópticas ($\sigma_\lambda, \kappa_\lambda$), se calcula la ETR en 1 dirección y 1 dimensión en una celda espectrofotométrica en la que se mide la transmitancia y la reflectancia. Las propiedades ópticas ($\sigma_\lambda, \kappa_\lambda$) se obtienen utilizando el método de ordenadas discretas (MOD) [243] para resolver la ETR, en combinación con un procedimiento de regresión no lineal multiparamétrico. Se realiza un procedimiento de ajuste en el que se introduce el coeficiente de extinción β_λ (obtenido experimentalmente mediante la aplicación de una regresión lineal estándar a las gráficas de β_λ vs C, siendo C el conjunto de concentraciones de las suspensiones del catalizador) y los parámetros ω_λ (el llamado albedo, que cuantifica la cantidad de luz dispersada por la suspensión, definido en (Ec.12) y g_λ (introducido en la (Ec.11), en el que se minimizan las diferencias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales de las medidas de transmitancia y de reflectancia difusas en la celda espectrofotométrica para un conjunto de concentraciones, C, y para las distintas longitudes de onda de la fuente de luz utilizada [244], [245].

Para obtener la función de fase de dispersión $p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$ que describe las coordenadas angulares de entrada y de salida en un punto cualquiera del espacio, y de acuerdo con estudios previos similares en catalizadores basados en TiO_2 , se adoptó la función de fase de Henyey y Greenstein [246] (Ec.11).

$$p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) = \frac{1 - g_\lambda^2}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda u_0)^{3/2}} \quad (11)$$

Donde g_λ es el llamado factor de asimetría y u_0 es el coseno director entre la entrada y salida del haz lumínico.

Una vez llegado a este punto, los coeficientes de dispersión σ_λ y de absorción κ_λ volumétricos se pueden obtener utilizando las ecuaciones:

$$\sigma_\lambda = \beta_\lambda \cdot \omega_\lambda \quad (12)$$

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda - \sigma_\lambda \quad (13)$$

Una vez obtenidos los coeficientes κ_λ , σ_λ y g_λ se vuelve a resolver la ETR pero en este caso en el reactor con el método MOD bidireccional y bidimensional, según lo requerido por la simetría de nuestro reactor. Así, con las propiedades ópticas obtenidas anteriormente y considerando las ecuaciones frontera correspondientes (radiación de entrada conocida desde la ventana superior y reflexión nula en la pared interna) de las superficies del reactor, se obtiene finalmente la e^a que permite conocer la eficiencia cuántica [23].

3. Trabajos que integran la memoria

Journal of Catalysis 347 (2017) 157–169



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat

Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts



Olga Fontelles-Carceller^a, Mario J. Muñoz-Batista^a, Enrique Rodríguez-Castellón^b, José Carlos Conesa^a, Marcos Fernández-García^{a,*}, Anna Kubacka^{a,*}

^aInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain

^bDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 December 2016

Revised 17 January 2017

Accepted 21 January 2017

Keywords:

Pt co-catalyst

Titania

Hydrogen photo-production

Quantum efficiency

ABSTRACT

A series of samples where platinum is deposited onto titania P25 using a chemical deposition method was tested in the photo-production of hydrogen using methanol as a sacrificial agent. The optimization of the platinum titania contact was analyzed as a function of the synthesis conditions. The catalysts' structural and electronic properties were measured using a combination of porosimetry, X-ray diffraction, X-ray photoelectron, photoluminescence, and UV-visible spectroscopies, together with a microscopy study of the noble metal particle size distribution and an in situ infrared study of the catalysts under reaction conditions. The measurement of the optical properties of the catalyst suspensions and the subsequent calculation of the true quantum efficiency were used to show that a significant enhancement of ca. 250% can be achieved through the series of Pt-containing catalysts. The study provides solid evidence concerning the physical roots of the photoactivity behavior. For catalysts having equal Pt properties in terms of primary particle size and electron handling capability, a synergy between the noble metal and the oxide support at interface sites is shown to promote the conversion of carboxylate-type surface species into carbon dioxide and maximize the hydrogen yield of the reaction.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Greener energy and climate change represent global challenges from current state-of-the-art technologies, mostly based on fossil fuel transformation [1]. Artificial fuel generation based in semiconductors would offer a route for a sustainable and green energy when using renewable feedstocks as reactant(s) of the chemical processes [2–5]. In this context, production of hydrogen using bio-alcohols as sacrificial agents has been shown as a feasible and attractive photocatalytic route from both energy and environmental perspectives [6–18]. Among bio-alcohols, methanol provides significant activity for hydrogen photo-production and is considered a model molecule for the above mentioned process. [19–23]. Moreover, methanol is foreseen as a key energy vector for a greener future. In essence, in photo-catalytic processes bio-alcohols (including methanol) are hole capture reactants, facilitating the electron path to the photocatalyst surface, allowing thus to

this charge carrier to be involved in chemical steps leading to the generation of hydrogen gas [2,22].

Titania is an universal photocatalyst due to their inherent, good properties (such as low cost, wide availability, significant stability and activity) and appears as an optimum choice for production of hydrogen from bio-alcohols [2,3]. As shown in many studies, combination with noble metals and particularly platinum as co-catalyst considerably enhances titania photoactivity in this reaction. In the presence of the noble metal, charge recombination is decreased due to the active role played by platinum in electron trapping processes. In addition, the coupling of two protons to generate hydrogen is a well established reaction occurring at metal surfaces, which will enhance the production of hydrogen with respect to the situation typical for an oxide (titania) surface [8,22].

In spite of the mentioned two main roles played by the noble metal, the activity of Pt-loaded titania samples has been frequently rationalized in terms of a significant number of physicochemical properties related to morphology including size, shape, and porosity of both components but also interface contact or properties between the metal and the oxide, as well as electron-acceptor properties of the metal phase itself and subsequent beneficial effects in charge recombination [24–35]. The importance or

* Corresponding authors.

E-mail addresses: mfg@icp.csic.es (M. Fernández-García), ak@icp.csic.es (A. Kubacka).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.012>

0021-9517/© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

prevalence of one of these properties has not been addressed completely in the literature although thorough discussions are available in review works [2,3,5,36,37].

Several preparation methods have been essayed to disperse platinum onto the Evonik P25 titania surface, photodeposition or impregnation (the latter in combination with chemical or thermal reduction) being probably two of the most used ones [7–35]. Here we will use the chemical reduction procedure, controlling the two variables previously shown to affect metal dispersion to a significant degree. These variables are the reductant to noble metal molar ratio as well as controlling the atmosphere, and particularly eliminating oxygen from it [38,39]. Using thus Pt-promoted P25 supported materials, we tested the photoactivity using methanol as sacrificial agent. To measure the activity we calculated the true quantum efficiency of the production of hydrogen. Following the numerical procedures developed previously by Alfano, Marugán and coworkers [40–42], we carry the study of the radiation absorption and scattering effects of the suspended catalysts and with this we measured on rigorous basis the efficiency of the hydrogen photo-production using methanol as sacrificial agent. Such study was combined with a careful physicochemical characterization of the catalytic solids (using X-ray diffraction, X-ray photoelectron, UV–visible and photoluminescence spectroscopies as well as a detailed microscopy analysis) together with an in situ analysis using infrared under illumination conditions. Our main goal was to measure on quantitative basis (using the efficiency parameter) and interpret (through the in situ IR study) the role of the interface in the reaction. To do it, the Pt primary particle size as well as charge carrier handling by the whole noble metal – titania system is kept constant in the samples under study. In this way we eliminate the parameters mentioned in the literature as most significant to drive hydrogen production in photo-reforming reactions [7–35]. We will show that the metal-oxide interface properties influence decisively the value of the true quantum efficiency.

2. Experimental

2.1. Sample preparation

TiO₂/Pt composite photocatalysts were prepared by a deposition method, in which commercial TiO₂ (P25, Evonik) was used as support to deposit Pt nanoparticles under an inert gas atmosphere. The P25 was suspended by stirring in a deionized water solution for 30 min. After that, a certain quantity of H₂PtCl₆ (Aldrich) was added to the solution (to get a 0.5 wt.% of Pt on metal basis) and kept on stirring along 5 min more. Then, a NaBH₄ aqueous solution was quickly added, where the molar ratio between Pt and NaBH₄ was 1:x. In this work *x* varied from 2.5 to 10. The resulting mixture was stirred for 1 h and then centrifuged, and the separated solid was rinsed with distilled water and dried at 100 °C for 12 h.

The different samples were named as P25-*x*Pt, where *x* is the molar ratio of NaBH₄ (2.5, 5, 7.5, 10) with respect to Pt. Chemical analysis by total reflection X-ray Fluorescence (Bruker S2 PicoFox, and FEI 8030c) confirmed the Pt weight present at the catalysts as the nominal one, with a maximum error of 2.7%. P25 was treated with NaBH₄ with a quantity similar to that used for the P25-5Pt sample to serve as reference. The absence of Cl, B and Na was confirmed by total reflection X-ray fluorescence in all samples.

2.2. Characterization techniques

XRD profiles of the samples were obtained using a Seifert D-500 diffractometer using Ni-filtered Cu K α radiation with a 0.02° step. Crystallite sizes were estimated using XRD and the Williamson–

Hall formalism. The BET surface areas and average pore sizes and pore volumes were measured by nitrogen physisorption (Micromeritics ASAP 2010). UV–vis diffuse-reflectance spectroscopy experiments were performed on a Shimadzu UV2100 apparatus using BaSO₄ as a reference. Photoluminescence spectra were measured at room temperature on a Fluorescence Spectrophotometer (Perkin Elmer LS50B).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed with a spectrometer Physical Electronics 5700 using a Mg K α source (1253.6 eV) (model 04-548 Dual Anode X-ray Source). The X-ray source was run at a power of 300 W (10 keV and 30 mA). All spectra were obtained at 5·10^{−10} Torr of vacuum and using a 720 μ m diameter analysis area. The specimens were analyzed at an angle of 45° to the surface plane. The X-ray source was located at 54° relative to the analyzer axis. Binding energy (BE) values were referred to the adventitious C 1s peak at 284.8 eV. Survey and multiregion spectra were recorded at C 1s, O 1s, Ti 2p and Pt 4f photoelectron peaks. The atomic concentrations were calculated from the photoelectron peak areas using Shirley background subtraction [43] and sensitivity factors provided by the spectrometer manufacturer PHI (Physical Electronics, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 55344, USA). For the study of the Pt 4f signal of the Pt-containing solids, the background of the Pt 4f region of the support P25 was subtracted.

Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray energy dispersive spectra (XEDS) were recorded on a JEOL 2100F TEM/STEM microscope. XEDS analysis was performed in STEM mode, with a probe size ~1 nm, using the INCA x-sight (Oxford Instruments) detector. Specimens were prepared by depositing particles of the samples to be investigated onto a copper grid supporting a perforated carbon film. Deposition was achieved by dipping the grid directly into the powder of the samples to avoid contact with any solvent. Particle size distributions of the noble metal were obtained counting more than 150 particles in all cases.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra (DRIFTS) were taken in a Bruker Vertex 80 FTIR spectrometer using a MCT detector and running under OPUS/IR software. The setup consists of a praying mantis DRIFTS accessory (Harrick Scientific) and a reaction cell (HVC, Harrick Scientific). The reaction mixture was prepared by injecting 3000 ppm of methanol ($\geq 99\%$; Aldrich) into a wet (1:9 methanol, MeOH, to water ratio) N₂ flow before entering the DRIFTS cell. Higher quantities of methanol provide a strong gas-phase IR signal which does not allow to obtain any information of the surface species. The DRIFTS spectra were collected in the range of 4000–600 cm^{−1} with a resolution of 2 cm^{−1}, by averaging 10 scans over a total of 1.2 s. In DRIFTS experiments in situ light excitation was carried out using 365 nm (20 nm half-width) radiation. Each sample, without any previous treatment, was subjected in a continuous mode (without modifying gas mixture) to a single, multi-step experiment which aims to test the following: (i) adsorption of the reactive mixture under dark conditions, (ii) reaction mixture evolution under illumination conditions, and (iii) subsequent stay at dark conditions. Spectra were taken after different exposure times to verify any evolution behavior.

2.3. Catalytic measurements

Regarding photocatalytic measurements, they were carried out using a batch pyrex (cutting absorption at ca. 290 nm) reactor, in which the photocatalyst was in a 1:u (v/v; *u* from 3 to 9) MeOH/H₂O mixture medium maintained at a constant temperature (25 \pm 1 °C). A schematic representation of the reactor is presented in Fig. 1. The catalyst suspension (0.5 g L^{−1}) was degassed with an Ar stream for 20 min (the absence of oxygen in the gas stream checked by Mass Spectrometry). The solution inside the reactor was irradiated using a Hg-Xe lamp (500 W) and a dichroic filter

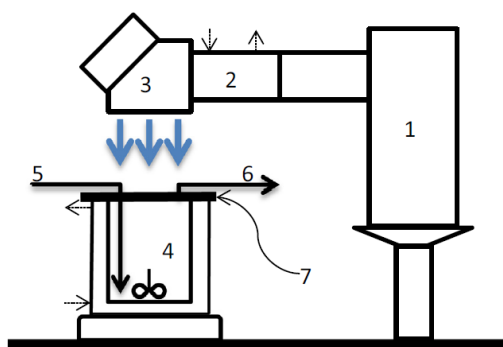


Fig. 1. Schematic representation of the experimental photoreactor setup. (1) Hg-Xe lamp, (2) Water filter, (3) dichroic filter (280–400 nm), (4) Methanol-Water/catalyst suspension, (5) Argon carrier inlet, (6) Argon carrier and gas product outlet, and (7) neutral filter. Dotted arrows indicate inlet and outlet cooling water.

allowing exposure of the catalysis to the 280–400 nm wavelength range. An Ar flow of 10 mL min^{-1} (further increase in the flow does not affect catalytic results) was used to transport the gas-phase products of the reaction to the detection system. Fig. 1 presents a schematic representation of the photoreactor. The reaction rates were evaluated at 3 h from the start of the irradiation, where a pseudo-stationary situation is reached. The concentration of reactants and products was analyzed using an on-line Mass spectrometry (Omnistar 300) and gas chromatography (Agilent 6890).

2.4. Calculation of photocatalytic efficiencies

Two photocatalytic efficiency observables related to the H_2 generation are usually calculated. According to their corresponding definitions, they can be understood as two accuracy levels to compare the efficiency of the photocatalytic processes occurring during the reaction.

The strictest one is the so-called quantum efficiency and is defined, according to the IUPAC recommendation [44], as the ratio of the number of molecules produced and the number of photon interacting with the sample (Eq. (1)).

$$\eta_q (\%) = 100 \times \frac{2 \times r \text{ (mol m}^{-3} \text{ s}^{-1})}{e^a \text{ (Einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1})} \quad (1)$$

This equation takes into account that the transfer of two electrons is required to produce one H_2 molecule. The reaction rate can be easily calculated from experimental catalytic experiments (described above, in this experimental section); however, the denominator requires the solution of the radiative transfer equation (RTE) in the heterogeneous reactor used to measure photocatalytic properties.

The second efficiency observable according to the IUPAC is the so-called photonic efficiency (also called apparent quantum efficiency) of the reaction and it can be determined as follows:

$$\eta_p (\%) = 100 \times \frac{2 \times r \text{ (mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \times V \text{ (m}^3\text{)}}{q \text{ (Einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}) \times A \text{ (m}^2\text{)}} \quad (2)$$

where, besides the reaction rate defined before, V is the reactor volume, and q represents the incident radiation flux averaged in the illuminated reactor surface (A). A value of q equal to $1.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ at the sample average position was experimentally measured using a radiometer (Delta OHM).

In this work, we also report the photon absorption efficiency (η_A). This last, provides information of the radiation intensity lost and can be expressed as follows:

$$\eta_A (\%) = 100 \times \frac{e^a \text{ (Einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}) \times V \text{ (m}^3\text{)}}{q \text{ (Einstein m}^{-3} \text{ s}^{-1}) \times A \text{ (m}^2\text{)}} \quad (3)$$

The average volumetric rate of photon absorption (e^a in Eq. (1)), was obtained by solving the RTE which can be expressed as Eq. (4) assuming (i) the emission radiation is negligible and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes [40,42].

$$\frac{dI_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x})}{ds} = -\kappa_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}) - \sigma_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}) + \frac{\sigma_{\lambda}(\underline{x})}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda, \underline{\Omega}'} \quad (4)$$

To solve Eq. (4), it is necessary to determine, first, the optical properties of the photocatalyst suspensions. This is (i) the spectral absorption coefficient (κ_{λ}), the spectral scattering coefficient (σ_{λ}), and the scattering phase ($p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$). Here, and according to previous successful studies in similar TiO_2 -based catalysts [42,45], the Henyey and Greenstein phase function (Eq. (5)) was adopted to calculate the scattering phase function [46].

$$p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) = \frac{1 - g_{\lambda}^2}{(1 + g_{\lambda}^2 - 2g_{\lambda}^2 u_0)^{3/2}} \quad (5)$$

where g_{λ} is the so-called asymmetry factor and u_0 is the director cosine between ingoing at outgoing radiation.

The optical properties were obtained by solving the RTE (which considers radiation absorption and scattering effect by the catalyst) using the discrete ordinate method (MOD) in a rectangular spectrophotometer cell in combination with a nonlinear, multiparameter regression procedure (Isqnonlin, Algorithm: Trust-Region-Reflective Optimization). Before that, the extinction coefficients (β_{λ}) were obtained by applying a standard linear regression to the plots of β_{λ} versus catalyst concentration C in a broad range ($0.1\text{--}5 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$). Besides, considering that the cell can be represented as an infinite plane parallel medium with azimuthal symmetry, a one-dimensional, one-directional radiation transport model can be used to solve the RTE. Fig. 2A shows a schematic representation of the RTE solution scheme where the net light intensity is presented by one angular-related variable ($\mu = \cos(\theta)$) at each point of the cell one-dimensional (x variable) representation. The fitting procedure renders the values of ω_{λ} (the so-called albedo defined in Eq. (6)) and g_{λ} (Eq. (5)) parameters that minimize the differences between model predictions and experimental data of diffuse transmittance and reflectance measurements at the spectrophotometric cell for a set of catalyst concentrations, C , and in the wavelength range of the light source [45,47]. Then, the volumetric scattering and absorption coefficients can be obtained as follows:

$$\sigma_{\lambda} = \beta_{\lambda} * \omega_{\lambda} \quad (6)$$

$$\kappa_{\lambda} = \beta_{\lambda} - \sigma_{\lambda} \quad (7)$$

The extinction β_{λ} , scattering σ_{λ} and absorption κ_{λ} coefficients, as well as the asymmetry factor g for all samples of the study are presented in Fig. 3.

Once the optical properties of the catalyst(s) have been established, the evaluation of the radiation field inside the photoreactor can be carried out. The MOD tool was used to transform the integro-differential equation (4) into a system of algebraic equations that can be solved numerically. Our reactor configuration requires the use of a cylindrical two-dimensional ($r - z$ variables), two-directional ($\theta - \phi$ variables) model of the photoreactor radiation field (Fig. 2B and C). The net radiation intensity at each $r - z$ point of the reactor is now represented using a discretized spatial mesh having two angular-related coordinates $\mu = \cos(\theta)$; $\eta = \cos(\phi)$. Fig. 2C displays μ ; η unitary, basal projection(s) in a quadrant of the space around a $r - z$ point calculated using the so-called S_{16} method [40]. The computation of the intensity at each point of the reactor requires to divide the space in 4 quadrants as depicted in Fig. 2D and the measurement of the incident light intensity at

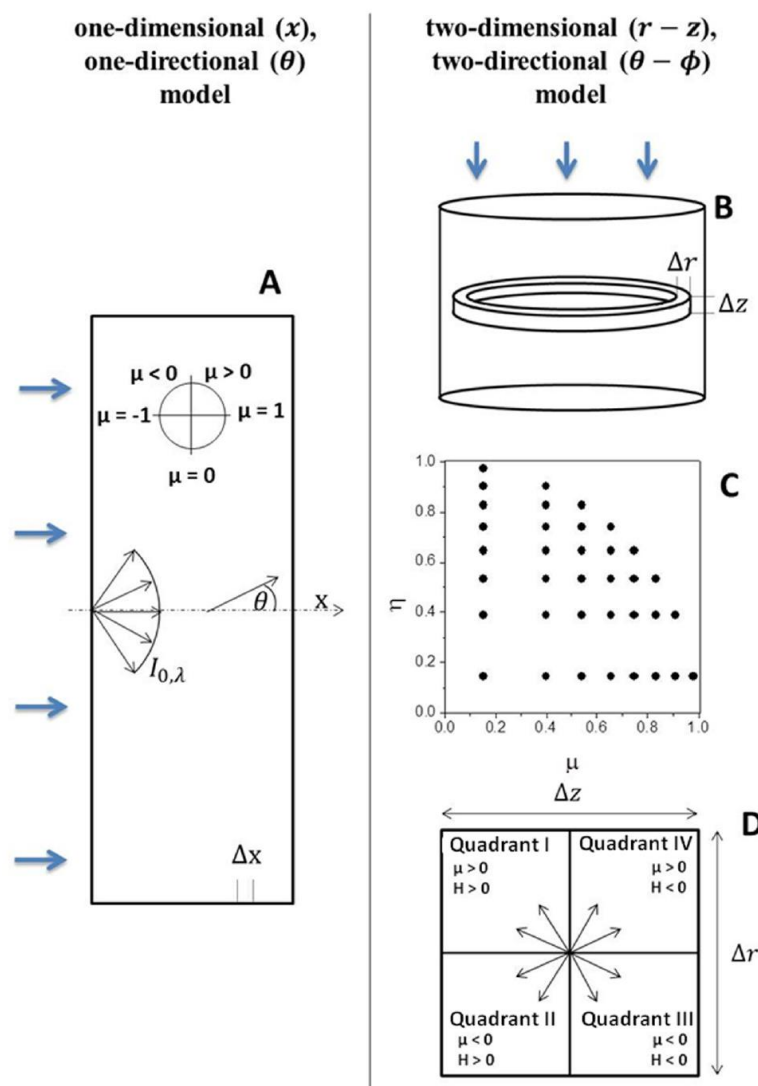


Fig. 2. Schematic representation for the one-dimensional, one-directional radiation model used for the spectrophotometer cell (A) and the two-dimensional, two-directional radiation model used for the photoreactor (B–D). (B) Representation of the r and z spatial mesh discretization of the photoreactor, (C) Directional mesh for the Quadrant I and (D) representation of quadrants of directions as a function of the direction cosines (μ , η) with respect to r and z axis in a cross section of the spatial cell.

the frontier (liquid surface) using actinometry [40–42,47]. According to the Duderstadt and Martin recommendation [48], and following the numerical procedure scheme detailed by previous authors [40–42], the finite difference (MOD) was derived directly from the radiation balance for each mesh cell (Fig. 2D).

Finally, once the intensities were obtained, the local volumetric rate of photon absorption (e^a) was calculated at each $r - z$ point of the reactor according to the following:

$$e^a = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda}(\underline{x}) \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x}) d\Omega d\lambda \quad (8)$$

3. Results and discussion

3.1. Characterization results

The XRD patterns presented in Fig. 4 show contributions from the anatase polymorph having the I41/amd space group as well as a relatively minor one of the rutile (P42/mnm) phases. These

two phases of the materials appear in a ca. 80/20 (anatase: rutile) ratio according to the calculation method of Zhang et al. [49]. This corresponds to the well-known pattern of the P25 material (also included in Fig. 4 for comparison purposes), which displays unnoticeable changes after the deposition of the noble metal for all samples studied in this work. The absence of XRD platinum signals can be thus mentioned, in accordance with the relatively limited amount of active metal present in the catalysts.

The anatase phase displays a primary particle size always close to 20 nm while the rutile phase counterpart is close to 30 nm (Table 1). The relative constancy of these values is an expected fact considering the method of preparation described in the previous, experimental section. In consonance with the XRD results, the morphological properties obtained by N_2 physisorption do not reflect changes after platinum deposition in the preparation conditions tested. In fact, the surface area as well as pore volume and size values characteristic of the P25 sample appears, within experimental error, unperturbed as an effect of platinum deposition in all samples (see morphology information collected in Table 1).

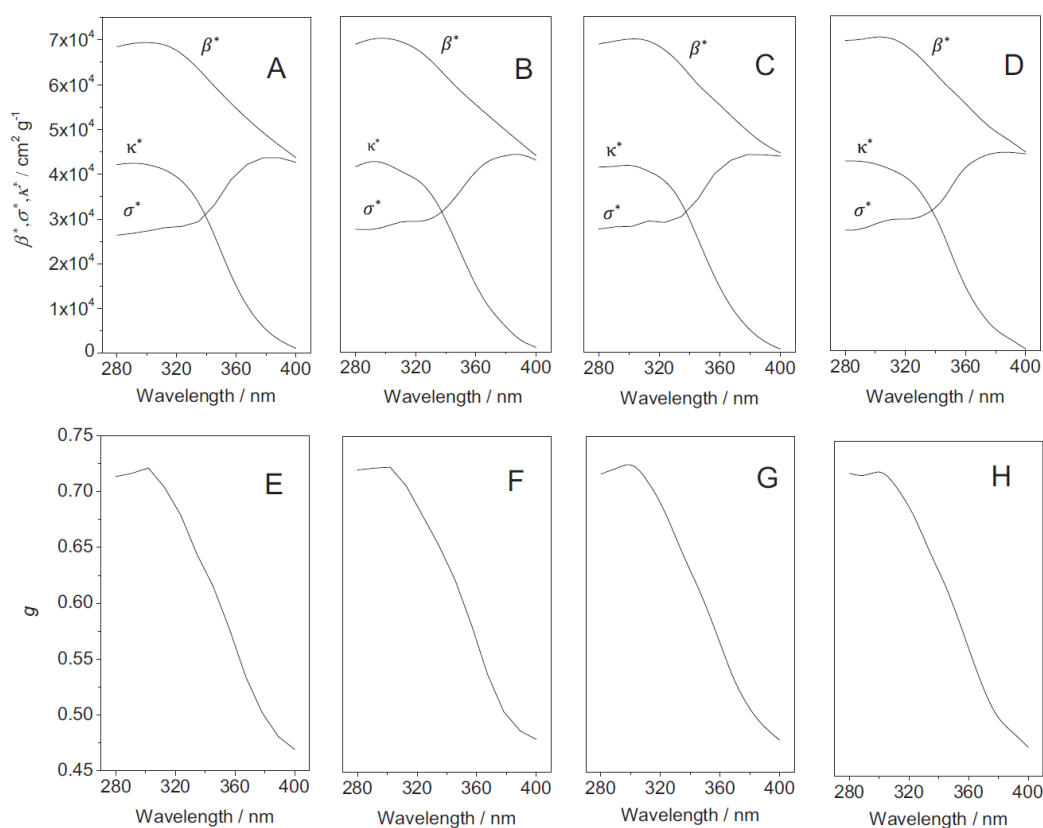


Fig. 3. Optical properties for the samples studied in the lamp spectral region. P25: (A and E); P25-2.5Pt: (B and F); P25-5Pt: (C and G) and P25-2.5Pt: (D and H).

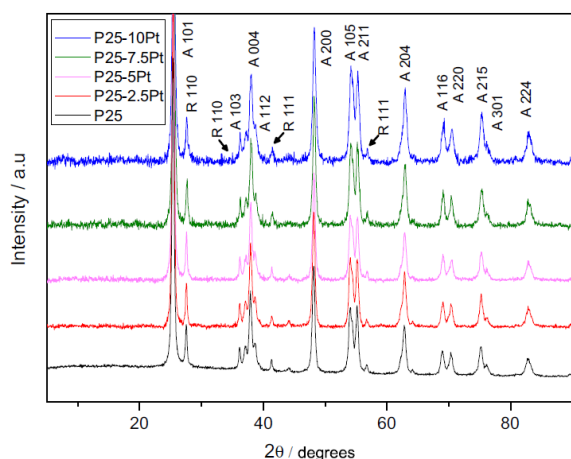


Fig. 4. XRD patterns of Pt-loaded and bare P25 samples. A and R letters stand for anatase and rutile phases, respectively.

The structural and morphological stability of the support during the noble metal deposition is translated in the similar optical properties displayed by the solids according to Fig. 3. Fig. 3 shows rather subtle differences in optical properties of importance in the rate of photon absorption (Eq. (8)) and thus negligible influence in (potential) efficiency parameter variations among samples (Eq. (1)). Fig. 5 presents the UV-visible spectra of the catalysts. Small differences among samples are observed around 375 nm, and in

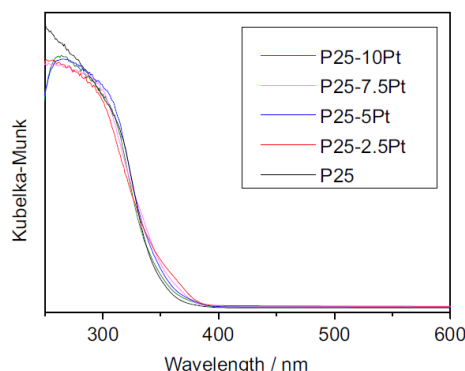
fact a shoulder is visible for the P25-2.5Pt sample and is almost absent for the rest of samples. The small shoulder at ca. 375 nm indicates the presence of a oxidized Pt fraction (specifically the presence of metal – oxychloride bonds; see Ref. [50]) as below justified using XPS. The UV-visible spectra of the solids are dominated by the characteristic sigmoidal feature of titania samples and correspond (in our case) to a physical average of the anatase and rutile valence to conduction band excitation(s). Assuming both oxides as indirect gap semiconductors [51], they provide a pseudo band gap energy corresponding to the molar average between phases present at each sample. These band gap values are summarized in Table 1. The constancy of the observable is again noticed, in accordance with the above mentioned unperturbed state of the oxide component after metal deposition. The combination of the XRD, morphology and optical results indicates the noble metal deposition that occurs with minimal disturbance of the Evonik P25 support. We note, on the other hand, that the XPS/XEDS analysis of the surface, rendered similar Ti/O ratios for all samples, while chemical analysis indicated the absence of sodium or chlorine from such surfaces. Together with the XRD and UV-visible study, the same (within experimental error) Ti/O XPS ratio indicates no appreciable effects of the Pt deposition in P25 physicochemical properties (including localized or band-type electronic states).

The physicochemical properties of the platinum co-catalyst were analyzed with the help of microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Fig. 6 displays representative TEM micrographs for the four samples studied. TEM studies showed the presence of the noble metal (chemical composition further corroborated using XEDS) at the surface of the ca. 20–30 nm platelet-like oxide nanoparticles. In all cases, we observed round-shaped platinum

Table 1

Main physicochemical properties of the Pt-loaded and P25 catalysts measured from XRD, UV–visible and porosimetry techniques.

Sample	Anatase size (nm)	Rutile size (nm)	Band gap (eV)	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)
P25	20.1	29.7	3.1	55	0.157	11.3
P25-2.5Pt	22.3	30.9	3.2	53	0.167	11.1
P25-5Pt	20.6	30.9	3.1	56	0.159	11.6
P25-7.5Pt	19.2	26.0	3.2	59	0.162	12.3
P25-10Pt	17.5	30.9	3.1	55	0.155	11.3

Standard errors: size 9%; band gap; 0.04 eV; BET area 1.5 m² g⁻¹; Pore size and volume 6%.**Fig. 5.** UV–visible spectra of Pt-loaded and bare P25 samples.

particles, indicative of quasi-spherical particles, dispersed onto the surface of the materials. This metal morphology is the most commonly observed in titania supported materials [23,33,35]. The analysis of the corresponding noble metal particle size distributions is presented in Fig. 7. The morphological values included in Table 2 indicate the relative similitude of the platinum particles in all samples, and this is measured not only in terms of the mean size but also of higher order moments (variance). It is also interesting to note the fine control of the particle size achieved, with average size close to 1.0 nm and relatively small tails, extending only up to ca. 3 nm, for all samples studied here. The average particle size and variance are compared favorably with the results presented previously in the literature using the same amount of metal and different preparation procedures such as photo or chemical deposition methods [23,33,35]. This indicates the significant uniformity in terms of primary particle size achieved using our preparation method. To further analyze the particle size distribution and particularly, the properties of primary importance in photocatalysts, we have measured the metal surface area exposed to the reactants using the full size distribution and considering quasi-spherical, cubo-octahedral noble metal particles [56]. As it is usually carried out, this observable is presented as a dispersion value. We estimated that the noble metal has a rather good dispersion, above 0.84, for all samples and that differences among samples are rather small, below 2.5% (0.85 ± 0.01 for all samples).

X-ray photoelectron spectroscopy was further used to characterize the noble metal component. We particularly focus on the analysis of platinum oxidation state. The Pt 4f core level spectra of the studied samples, after background subtraction of the Ti 3s plasmon loss, are presented in Fig. 8. The limited metal loading (0.5 wt.%) and the high dispersion of the Pt metal (modulating metallic type states by quantum confinement) make difficult to obtain clean XPS signals (the signal to noise ratio in the samples is ca. 2–3). Note also that alternative Pt core level peaks such as Pt 4d (recorded for our samples) or others are not useful due to the strongly limited intensity displayed in the case of our samples. The Pt 4f core level signal is, as mentioned, overlapping with the Ti

3s plasmon loss signal, a fact that increases the complexity of the analysis [52]. The background was obtained from the P25 sample but the subtraction produces some uncertainty in the high binding energy side of the Pt 4f spectra. Thus we focus on the (qualitative) analysis at the lower binding energy region presented in Fig. 8. We observe the predominant presence of Pt(0) (with a Pt 4f_{7/2} peak at ca. 70.8 eV) for all samples except for sample P25-2.5Pt, where an oxidized Pt state displaying intensity at ca. 72.5 eV appears dominant. The binding energy of the last contribution suggests a partially oxidized state below Pt(II) [52,53]. The XPS results are in agreement with the conclusions extracted from the UV–visible spectra. As the primary particle size of Pt and dispersion is nearly identical in the materials, we can conclude that a important fraction of Pt is reduced in the sample series as the borohydride:metal ratio increases. The noble metal (chemical state) variation throughout the sample series seems in any case of rather limited magnitude if we dismiss the P25-2.5Pt catalyst.

3.2. Photoactivity measurements: quantum efficiency

The photo-catalytic production of hydrogen obtained using the samples and methanol as sacrificial agent is displayed in Fig. 9. In Fig. 9 we present an analysis of the performance as a function of the sample for a 1:9 MeOH:H₂O mixture. Similar results are obtained for other MeOH:H₂O ratios. As can be seen in this Fig., the reaction rate is sensitive to the synthesis conditions. This produces a maximum difference in rate larger than 3. Due to the minute differences among samples in the noble metal phase in terms of dispersion observed by TEM (Table 2), such difference value is essentially maintained if the rate would be normalized per Pt surface molar content. This indicates that although optimization of both the amount of platinum surface exposed to reactants and the support are critical to obtain high activity [2,3,5,36], there are other significant parameters affecting activity so as to render differences above 300% in our series of samples.

Fig. 10 presents the variation of the reaction rate as a function of the MeOH:H₂O ratio for the most active P25-5Pt sample. An acute dependence of the rate with this experimental variable is observed in this figure. This dependence is somewhat similar to results previously published by other groups with a significant dependence at relatively low methanol content [54,55]. Note however that the plateau typically observed at higher methanol concentration is here less marked than in other cases [55]. In any case, our maximum rate is of ca. 27.6 mmol g⁻¹ h⁻¹ or 1.22 mmol mol⁻¹ Pt_{surf}⁻¹ h⁻¹ (calculated assuming a metal dispersion of 0.86, obtained by considering quasi-spherical noble metal particles. See Ref. [56] for details of the calculation). These values are comparable with the best rates reported in the literature [12,32,33,35,54,57,58]. The reusability was also tested at the optimum reaction conditions displayed in Fig. 10 and differences below 5% were noted in three recycling times.

To measure the chemical behavior of P25-Pt samples in hydrogen production on truly quantitative basis, we calculated the “true” quantum efficiency for hydrogen production using our samples. In Fig. 11 we plot the values of the photonic (η_p) and quantum

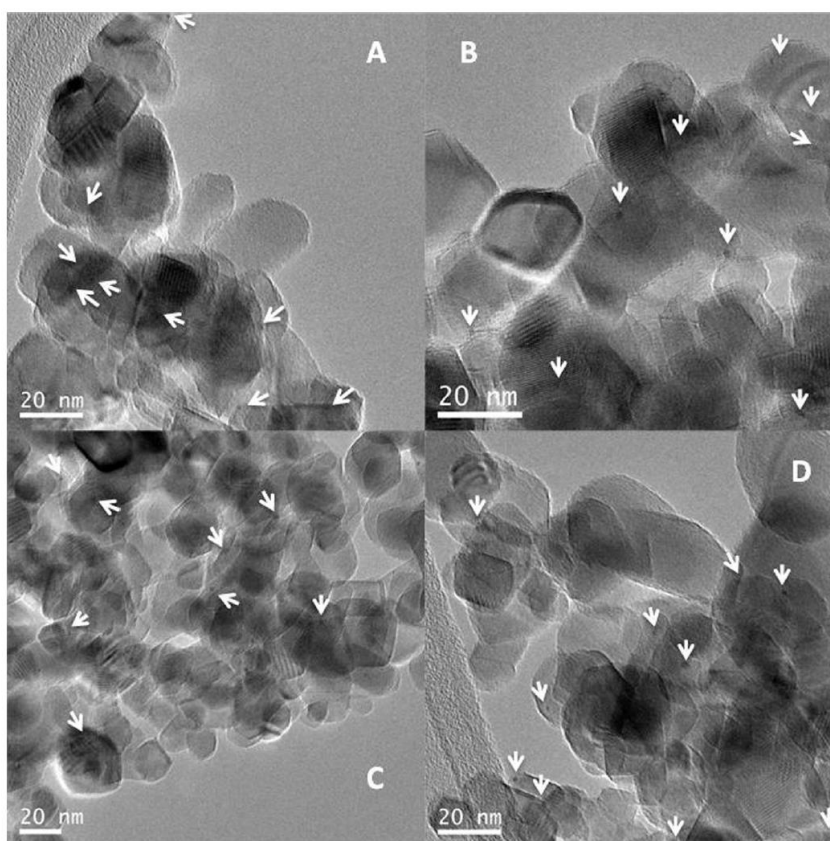


Fig. 6. Representative TEM images of Pt-loaded samples: (A) P25-2.5Pt, (B) P25-5Pt, (C) P25-7.5Pt, and (D) P25-10Pt. Arrows mark some Pt nanoparticles.

(η_q) efficiency observables for all P25 and Pt-loaded samples using the reaction rates obtained in 1:9 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ mixture and presented in Fig. 9. According to equation 1, we obtained a maximum η_q value of ca. 5.6%, with an enhancement ratio with respect to the bare titania of 104. So, Pt can increase the real performance of titania by two orders of magnitude. The photonic efficiencies are always lower than quantum efficiencies (a fact general in photocatalytic measurements and coming directly from their definitions) but presenting the same trend and rather minute differences when comparing samples of the series. The small differences presented in Fig. 11 evolution between the two efficiency observables through the sample series comes from the different physical observables present in the denominator of Eqs. (1) and (2). More specifically, while it is a constant though the sample series in Eq. (2), in Eq. (1) we detected limited differences among samples originated by the different absorption and scattering capabilities of the materials (as exemplified by the radiation absorption efficiency η_A presented as well in Fig. 11) and affecting the quantum efficiency evolution. In any case, the trends of the two efficiency observables are rather similar and differ only in subtle details.

The quantum efficiency η_q of the P25-5Pt samples for hydrogen production ranges from 5.6 to 28.0% as a function of the methanol to water ratio. These values are rather high, ca. one to two orders of magnitude, when compared with typical values for photodegradation of several pollutants using P25 photocatalysts [42,59]. This indicates the large efficiency achieved in this particular reaction, with a significant use of the available photons. Other metal-promoted titania catalysts having Pt [12,20], Cu [15,16] or Ni [60] previously published in the literature reported photonic

efficiencies calculated in a similar way (although the q observable is not always obtained for the whole wavelength range used in the experiments) from ca. 2 to 8%. However, we did not find any report in the literature concerning the true quantum efficiency for hydrogen production using titania-based photocatalysts. Only Pt-promoted carbon nitride based materials presenting quantum efficiencies below 2% under sunlight-type excitation have been previously reported [61]. As mentioned, the true quantum efficiency values just reported strongly indicate the significant activity and efficient use of photons achieved by the P25-5Pt sample.

3.3. Interpretation of photoactivity

To further analyze the role of the platinum component in the activation of methanol we presented in Fig. 12 an in situ infrared study of two catalysts by showing difference spectra taking as background the first spectrum obtained during each step (from i to iii) of the treatment of the samples consisting in sequential: (i) adsorption of methanol in the presence of water vapor, (ii) reaction mixture (methanol:water) under illumination conditions, and (iii) subsequent stay at dark conditions under the same reactive mixture used in previous steps of the experiment. Samples were not pre-treated prior to IR measurements. As demonstrated previously, hydrogen is produced in a stoichiometric ratio with the methanol consumed in the reaction [22,62]. Such stoichiometric ratio depends on the carbon containing products that are photo-generated. Protons (or proton-related entities such as OHs) extracted from the sacrificial agent suffer, on the other hand, fast scrambling with water-related entities at the titania surface

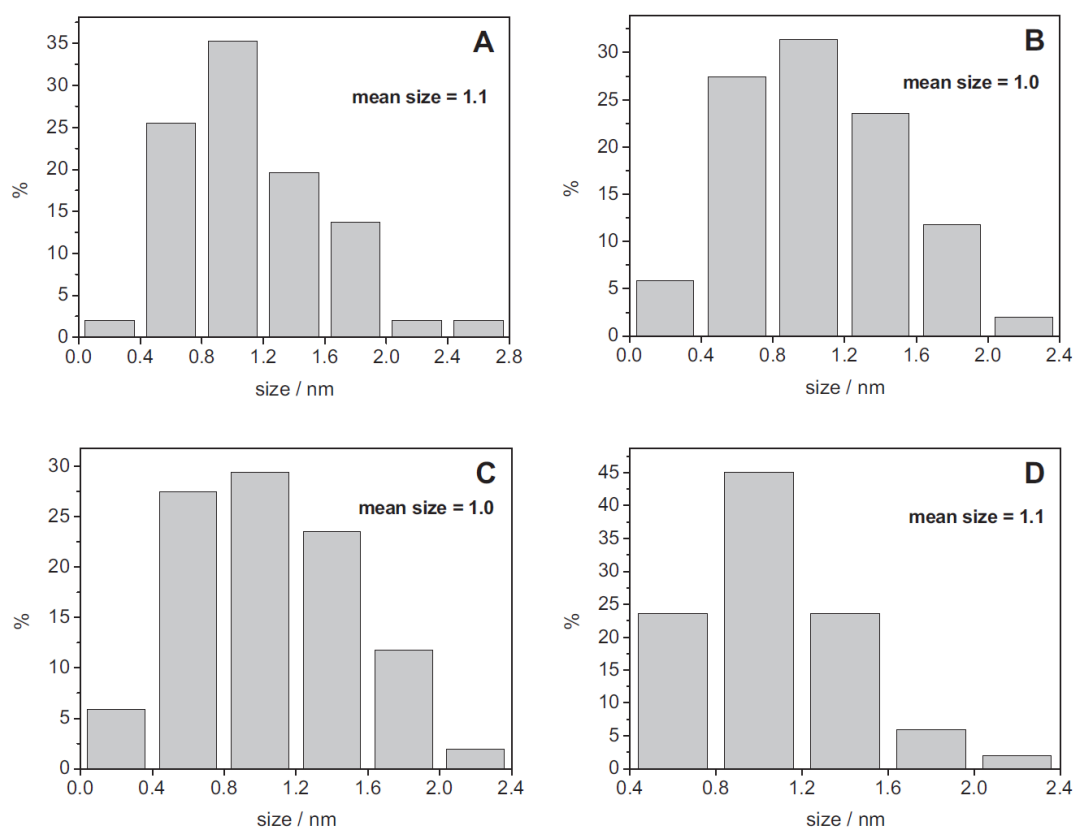


Fig. 7. Noble metal TEM particle size distributions of Pt-loaded samples: (A) P25-2.5Pt, (B) P25-5Pt, (C) P25-7.5Pt, and (D) P25-10Pt.

Table 2

Average particle size (first raw order moment), variance (second raw order moment) calculated from the full TEM particle size distribution that is also included.

Sample	Size (nm)	Variance (nm ²)
P25-2.5Pt	1.09	0.24
P25-5Pt	0.98	0.22
P25-7.5Pt	0.98	0.23
P25-10Pt	1.10	0.19

Standard errors: 4%.

[22,63,64]. The studies indicate that the limiting factor in hydrogen production can be related to the transformation of methanol at the surface of the catalyst, which is here followed using infrared spectroscopy.

The infrared analysis started with the analysis of methanol adsorption onto the catalysts surfaces. In B,G panels of Fig. 12 we observed for both samples a complex line shape in the C–H stretch region (2980–2800 cm^{−1}) with at least four peaks, although one is not fully resolved and detected only as a shoulder of the main peak of the lower wave number region. The C–H region would thus indicate the co-existence of methanol (2947/2838 cm^{−1}) and methoxy (2922/2814 cm^{−1}) species [16,65,66]. The presence of methoxy species can be confirmed by the presence of the C–O stretching at ca. 1100 cm^{−1}, although the intensity in this region is hardly quantitative in our case due to the strong absorption of the samples below ca. 1200 cm^{−1}. The dissociate (methoxy) species, presenting the symmetric and asymmetric C–H stretch at the lower wave number part of each spectral feature of the 2980–2800 region, seems to be present in significant quantities in both samples but with larger intensity in the case of the P25-

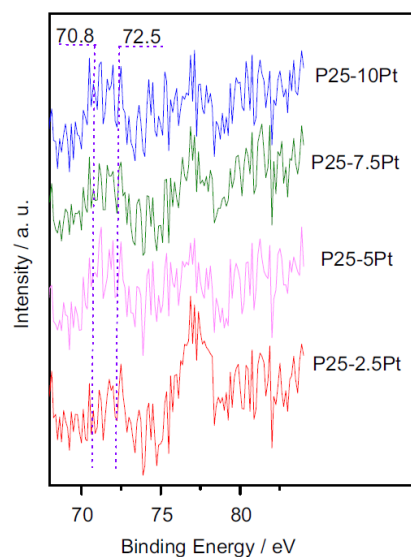


Fig. 8. Pt 4f core level spectra of Pt-loaded and bare P25 samples.

10Pt case (panels B, G in Fig. 12). Methanol/methoxy adsorption displaces water from the surface as demonstrated by the negative peaks at the hydroxyl (3650–3000 cm^{−1}; panels A, F of Fig. 12) and molecular water (the above mentioned region and the region around 1590 cm^{−1}; panels E, J of Fig. 12) regions. Additional positive peaks at the 1570–1300 cm^{−1} region are also observed in pan-

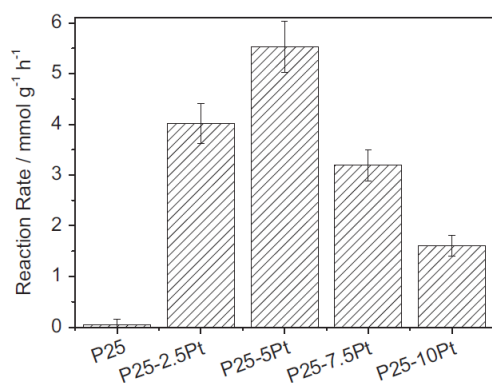


Fig. 9. Hydrogen production reaction rate, normalized per gram of catalyst, for different samples in the 1:9 CH₃OH:H₂O mixture.

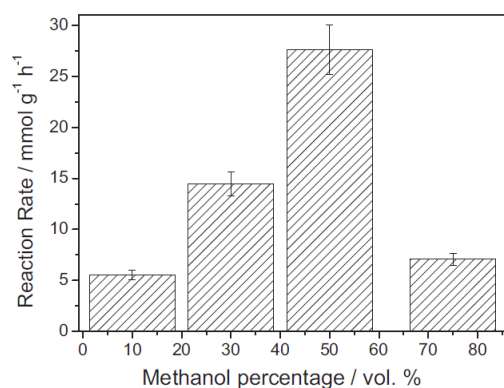


Fig. 10. Hydrogen production reaction rate, normalized per gram of catalyst, as a function of the methanol content of the reaction media. Sample: P25-5Pt.

els E, J of Fig. 12 and would be indicative of the presence of carboxylates. Specifically, for both samples positive peaks at 1550–1510, and 1360–1350 cm⁻¹ indicate the presence of (likely bidentate) formate groups while the broad peak(s) presented in the

1440–1410 cm⁻¹ would indicate the simultaneous presence of acetate species although this wave number region might also have (minor) contributions for methanol/methoxy species [67–69].

Under illumination of the samples, methanol/methoxy species are progressively consumed from the surface of both samples mostly producing CO₂ at the gas phase (signal around 2350 cm⁻¹; panels C, H of Fig. 12). During reaction methoxy species increase their relative coverage with respect to methanol ones. In any case, the surface coverages of the methanol-related ad-species remaining at the P25 support under reaction conditions have an inverse correlation with the CO₂ gas formed, indicating the direct relationship between the evolution of the methanol molecule and the production of CO₂. As mentioned this also has a direct consequence in hydrogen production [22], and the differences between the two samples studied using infrared correlate well with this hypothesis. The most active sample, P25-5Pt, is able to transform methanol-type species more effectively than the P25-10Pt sample.

Note, on the other hand, that the methanol degradation pathway or mechanism under illumination is rather difficult to be fully clarified but interesting clues are provided by the infrared study presented in Fig. 12. Apart from the above mentioned moieties, in the 1650–1300 cm⁻¹ range the spectra taken under illumination conditions present a negative peak at ca. 1590 cm⁻¹ and a series of positive peaks appearing at the 1550–1350 cm⁻¹ region (panels E, J of Fig. 12). Although tracking these ill-defined contributions is complex, it appears that new peaks at 1530–1520 (both samples), 1460 (P25-10Pt) and 1400 (P25-5Pt) cm⁻¹ indicate the increasing presence of additional carboxylate moieties at the surface of titania. The P25-5Pt sample seems to produce preferentially formates while the P25-10Pt sample produces formate and acetate species. Note however that the main methoxy and carboxylate species detected in the titania surface are not strongly affected during the dark period which finalizes the experiment. Although this is not a definitive proof, the result strongly suggests that the majority of the species responsible for these carboxylate-type signals detected by IR have long residence for half-life times at the surface of the catalysts which may suffer a slow desorption kinetics from the titania surface.

In spite of it, the presence of carboxylate moieties at the oxide surface is, according to the literature, promoted by the noble metal and light simultaneous action [70]. The IR results of Fig. 13, corre-

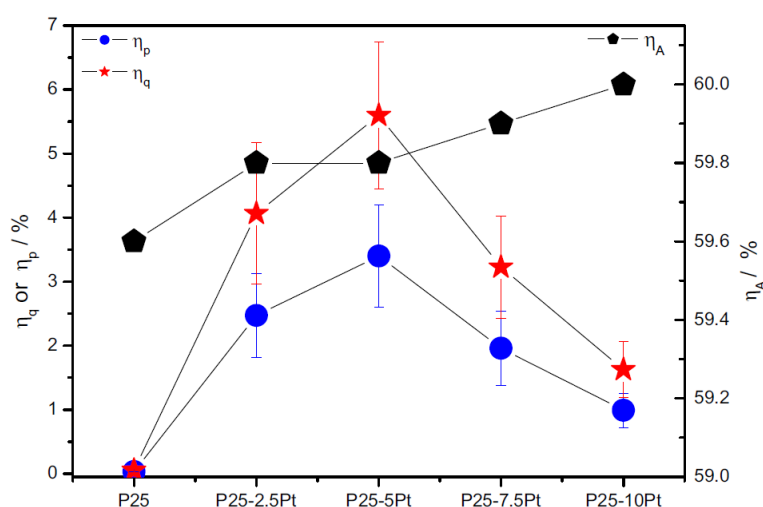


Fig. 11. Quantum efficiency η_q , photonic efficiency η_p , and radiation absorption efficiency η_A for Pt-loaded and P25 samples.

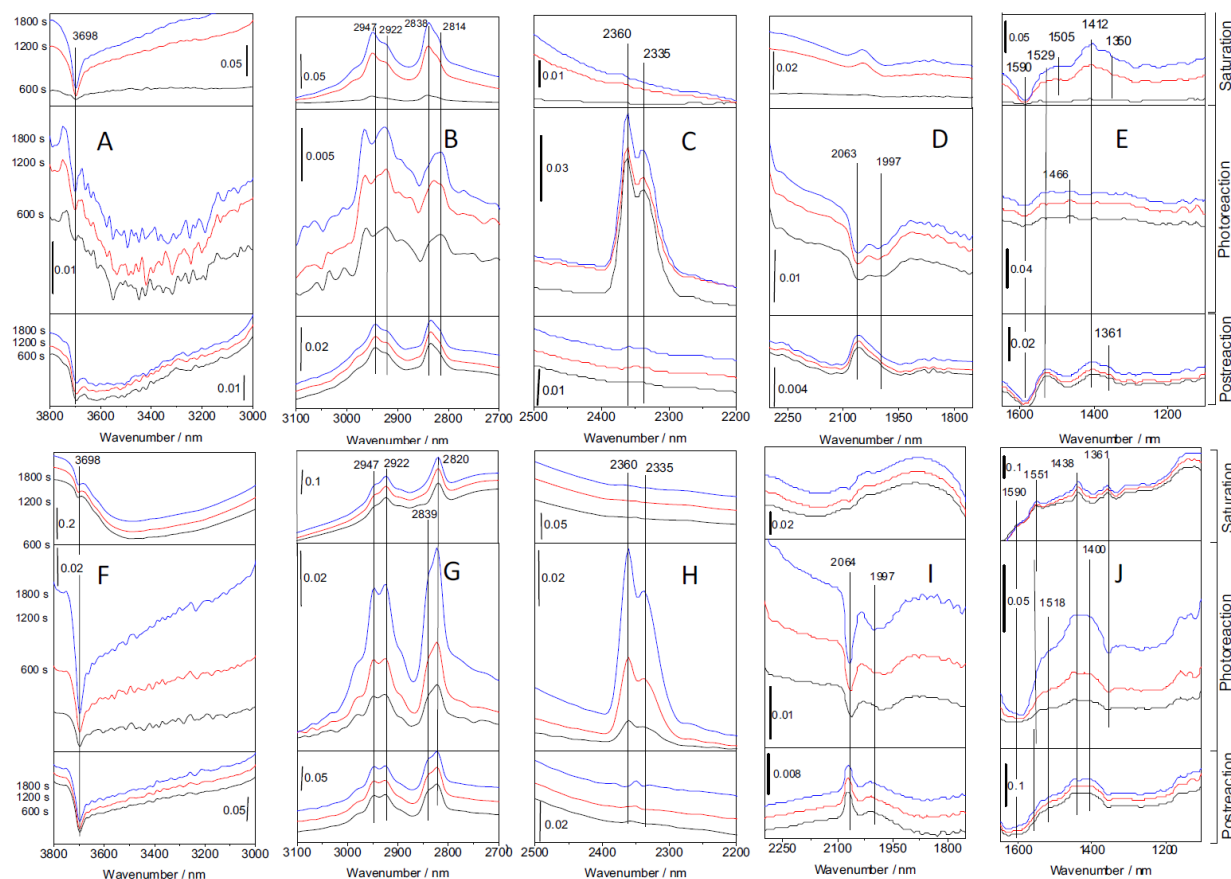


Fig. 12. DRIFTS spectra for the in situ analysis of the methanol photo-transformation occurring under reaction conditions: upper panel, P25-5Pt; lower panel, P25-10Pt samples. Spectra obtained during saturation with the alcohol:water mixture, under reaction-illumination conditions and subsequently at dark conditions are presented.

sponding to the P25 support, show the limited production of carboxylate species in the case of the bare oxide. Moreover, differences in the carboxylate-related frequencies in the 1600–1350 cm^{-1} region are obvious in the presence or absence of Pt (panels E of Figs. 12 and 13). Such differences start at the saturation steps and further appear during photo-reaction. As mentioned in the previous paragraph, although there are a significant number of carboxylate-type species at the oxide component surface and not all are likely active species, it appears that the carboxylate species in contact with then noble metal evolve faster than those at the bare titania surface.

More in depth information related to the fate of carbon-containing species in close proximity to the noble metal comes from the negative peaks visible in panels D and I of Fig. 12 and located at 2065–2060 and 1997 cm^{-1} , pointing out to adsorption of CO over on-top and bridge sites of metallic platinum nanoparticles [71,72]. It is important to note that the characteristic CO species over titania (ca. 2175–2120 cm^{-1} ; see Ref. [73]) are not observed for the samples (Fig. 12) nor for the support alone under reaction (see Fig. 13; panel D). This analysis indicates that methanol-related fragments approaching the platinum titania interface are quickly oxidized, forming carbon oxides, in contraposition to the slower reaction of carboxylate-type species at the titania surface. The initial presence of CO at the platinum surface and the corresponding (negative) intensity correlate well with the initial (burst) production of CO_2 when comparing the two samples. The progressive variation of the CO signal under reaction (as we

show difference spectra, indicative of CO evolution), the constancy of relatively weak CO signals at post-reaction, dark conditions (as we show difference spectra from the initial spectrum at dark, no significant CO increase can be discerned), and the (qualitatively inverse) correlation with the intensity of CO_2 molecule at gas phase suggest the active role played by the Pt-P25 interface in activating the methanol molecule. Note that the process renders CO_2 as CO gas is absent at the gas phase (considering both IR and photocatalytic results) and presumably transformed at the noble metal surface in a fast step. As previously discussed, the methanol molecule can be initially activated in the titania surface but a critical effect of platinum in producing carbon dioxide and thus producing maximum hydrogen from each methanol molecule can be envisaged from the infrared results presented. Therefore, the noble metal plays a role in activating the alcohol molecule, rendering carbon oxide(s) from carboxylate-type moieties, a fact previously not discussed at length in the literature. Note that the differences between the P25-5Pt and P25-10Pt samples are limited to the temporal evolution of the above CO and CO_2 -related phenomena, indicating a similar primary catalytic mechanism for producing such molecules from the activated alcohol moieties, although visible differences connected with the most efficient conversion of CO into CO_2 by the most active P25-5Pt catalyst are evident in Fig. 12.

In Fig. 14 we showed the photoluminescence signals obtained for our solids upon excitation with a 365 nm wavelength. Titania solids are indirect band gap semiconductors and the main de-excitation radiative channels are related to defect-related elec-

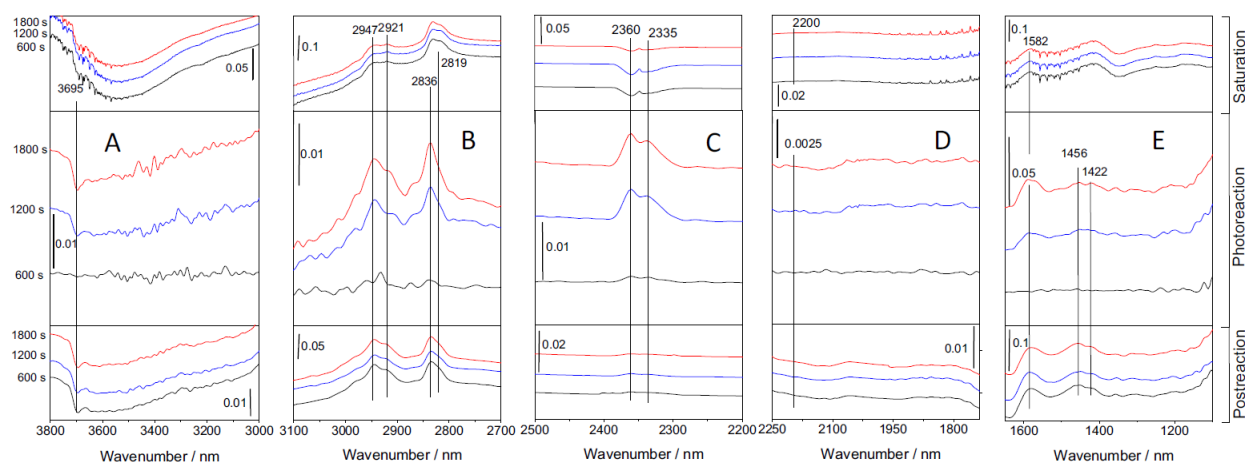


Fig. 13. DRIFTS spectra for the in situ analysis of the methanol photo-transformation occurring under reaction conditions for the P25 reference sample. Spectra obtained during saturation with the alcohol:water mixture, under reaction-illumination conditions and subsequently at dark conditions are presented.

tronic levels, presenting usually low intensity. Specifically, below ca. 620 nm the photoluminescence of our titania P25-based samples displays the presence of two broad peaks in consonance with previous studies [51]. Multiple de-excitation transitions have been detailed for titania samples after excitation with UV light but those can be grouped into two types of transitions corresponding to high-energy (sometimes called green) and low energy (sometimes called red) de-excitation channels [74–76]. In our case the maximum is at ca. 450 nm for all samples and thus green de-excitation dominates. The main point for our purposes is that all the solids present rather similar photoluminescence signal with mostly modest variations in the overall intensity of the photoluminescence study. Moreover, the signal presents a trend such as $P25-75Pt < P25-5Pt < P25 \approx P25-2.5Pt \approx P25-10Pt$. This trend is not the one displayed by the efficiency in Fig. 11 and therefore the effect of the platinum in the recombination of charge seems not to be the dominant one in driving activity within our sample series. We note that the mismatch in the trends presented by the two observables concerns our series of samples presenting strong similitudes in terms of the titania support (surface) and Pt morphology characteristics. These two capital properties in driving optimum hydrogen production [2,3,5] are not relevant here to interpret the optimization of activity through our sample series.

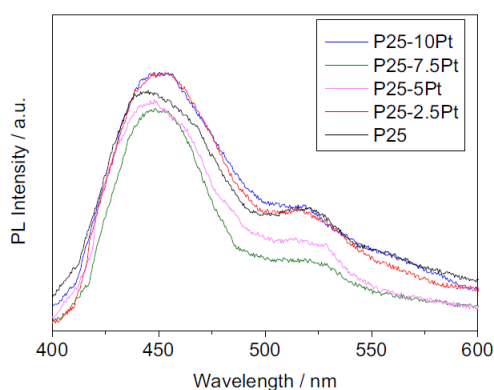


Fig. 14. Photoluminescence spectra (365 nm excitation) for Pt-loaded and P25 samples.

Differences among samples seem thus related on how the charge received by the platinum nanoparticles is utilized by the whole catalyst in generating chemistry. The critical role of the metal support interface is suggested by the infrared data and although it appears that all samples carried out such task within the same primary catalytic mechanism according to infrared results, a reasonable correlation is observed in the efficiency in transforming methanol-related carboxylate species into carbon dioxide and the surface activity of platinum to transform the alcohol and render hydrogen-free carbon-containing molecules. The metal-support interaction seems to play a key role for controlling/promoting the rate of the carboxylate-type to carbon dioxide conversion and thus in fastening significantly the activity with respect to the pure titania samples, maximizing the hydrogen yield of the reaction. Differences among our Pt-containing samples seem therefore related to the CO adsorption properties of the noble metal particles and, more likely, to the full oxidation of carbon monoxide to render carbon dioxide with the help of OH species in a water gas shift type step. The specific local structural/electronic properties of the interface at each sample critically affect the activity through its influence in this reaction step. In deep analysis of active OH involved in the reaction and sited at the metal-support interface is only possible by ENDOR (electron nuclear double resonance) or nuclear resonance techniques of relatively difficult use under in situ, illumination conditions and out of the scope of this work.

The study shows therefore that the step-way transformation of methanol ($CH_3OH + 2 h^+ \rightarrow CH_2O + 2 H^+$; $CH_2O + H_2O + 2 h^+ \rightarrow HCOOH + 2 H^+$; $HCOOH + 2 h^+ \rightarrow CO_2 + 2 H^+$; $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$), proposed previously by several authors [20,33], has as relevant kinetic step the transformation of carboxylate-type species (in the case of our most active samples which are likely formate-type) into hydrogen-free carbon species with involvement of OH species of the support at metal-support interface sites. This confirms, on the other hand, that alternative routes such as methanol or formaldehyde photo-decomposition steps at the bare titania support sites seem to be of secondary importance to render hydrogen in our samples.

4. Conclusions

In this work the deposition of platinum on the titania P25 surface was carried out using a chemical deposition method with the

help of sodium borohydride as reducing agent under an inert atmosphere. A series of samples were thus prepared varying the metal to borohydride molar ratio. The structural and electronic characterization of the samples was able to show that the support was not affected by the metal deposition for all samples studied. Using TEM we showed that the samples have similar particle size distributions of the noble metal phase, presenting in all cases high dispersion values, above 0.84. Relatively small differences are suggested by XPS in terms of the presence of oxidized Pt for the P25-2.5Pt sample while the remaining catalysts have a dominant zero valent, metallic state.

The rigorous measurement of the efficiency of the hydrogen production provides a quantitative estimation of differences among our (structurally similar) Pt-loaded samples, with an increase in quantum efficiency from ca. 1.6 to 5.6. Overall, the study shows that a neat increase by 3.5 times (or 250%) in the efficiency can be thus achieved for samples having essentially the same noble metal phase. A similar noble metal morphology justifies the relatively modest variations in the electron handling properties of the materials measured by photoluminescence which, in any case, appears to be uncorrelated with photo-activity variation through the series of samples. The IR study highlights that fine details of the noble metal interaction with the support (likely related to interface OH-type species) provide a more efficient activation of the sacrificial alcohol and this appears to be directly linked to the efficiency in the production of hydrogen.

Thus, although Pt particle size, morphology, and charge handling properties are important properties in providing high activity, the present study shows that a significant increase in the true quantum efficiency can be obtained by controlling the interaction with the support and the way this affects the sacrificial agent photo-activation. The important efficiency achieved in optimum conditions, $\eta_q = 28.0\%$, indicates the significance of this factor for obtaining a photocatalyst providing efficient use of light (photons) to energy conversion.

Acknowledgments

Experimental work was supported by thought by MINECO ENE2013-46624-C4-1-R project and MINECO CTQ2015-68951-C3-3-R project and FEDER funds and Project P12-RNM-1565 of Junta de Andalucía. We thank Dr. J. Marugán for help with the analysis of the S_{16} approximation and Prof. O.M. Alfano for fruitful discussions.

References

- [1] J.A. Torrer, *Science* 305 (2004) 972–976.
- [2] X. Chen, S.S. Chen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [3] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614.
- [4] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655–2661.
- [5] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2485–2534.
- [6] T. Kawan, T. Sakata, *Nature* 286 (1980) 474–476.
- [7] Y.X. Li, Y.Z. Me, S.Q. Peng, G.X. Lu, S.B. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318.
- [8] A. Pastora, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.
- [9] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.C.Y. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, *Int. J. Hydrol. Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [10] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, W. Wang, Z. Mao, *Int. J. Hydrol. Energy* 33 (2008) 1112–1117.
- [11] Y. Ma, Q. Xu, X. Zong, D. Wang, G. Wu, X. Wang, C. Li, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6345–6351.
- [12] E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, C. Rodríguez López, M. Nereida Suárez, J. M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, *Int. J. Hydrol. Energy* 38 (2013) 11737–11748.
- [13] D. Slament, V. Tristánidi, M. Ibádurrrbhran, *Energy Res.* 37 (2013) 1372–1381.
- [14] G.N. Nomikos, P. Panagiotopoulos, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 146 (2014) 249–257.
- [15] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B* 163 (2015) 214–222.
- [16] S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. Colón, *Appl. Catal. B* 179 (2015) 468–478.
- [17] Y.-J. Yuan, J.-R. Tu, Z.-J. Ye, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, *Appl. Catal. B* 188 (2016) 13–22.
- [18] G. Colón, *Appl. Catal. A* 518 (2016) 48–59.
- [19] J.G. Highfield, M.H. Chen, P.T. Ngyen, Z. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991–1002.
- [20] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [21] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13118–13125.
- [22] T.A. Kandiel, I. Ivanova, D.W. Bahnemann, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1420–1426.
- [23] A. Naldoni, M. D'Arienzo, M. Altomare, M. Marelli, R. Scotti, F. Morazzoni, E. Selli, V. Dal Santo, *Appl. Catal. B* 130–131 (2013) 239–248.
- [24] S. Yin, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol., A* 169 (2005) 89–94.
- [25] W.T. Teoh, L. Madler, R. Amal, *J. Catal.* 251 (2007) 271–280.
- [26] C.-H. Lin, J.-H. Chao, C.-H. Liu, J.-C. Chang, F.-C. Wang, *Langmuir* 24 (2008) 9907–9915.
- [27] J.S. Jang, S.H. Choi, H.G. Kim, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17200–17205.
- [28] M. Alam Kahn, M. Shaherr Akhtar, S.I. Woo, O.-B. Yang, *Catal. Commun.* 10 (2008) 1–5.
- [29] H. Wang, Z. Wu, Y. Liu, Y. Wang, *Chemosphere* 74 (2009) 773–778.
- [30] T. Sreethawong, C. Junbua, S. Chavadej, *J. Power Sources* 190 (2009) 513–524.
- [31] J. Liu, G. Liu, M. Li, L. Jiang, Y. Song, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1503–1506.
- [32] S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 775–782.
- [33] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, T. Ina, H. Idriss, G.N. Watterhose, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367.
- [34] Y.H. Li, C. Peng, S. Yuang, H.F. Wang, H.G. Yang, *J. Catal.* 330 (2015) 120–128.
- [35] Z. Jiang, Z.Y. Zhang, W. Shanguan, M.A. Isaacs, L.J. Durndell, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 81–88.
- [36] W.-J. Ong, L.-L. Tang, S.-P. Chai, S.-T. Yong, A.R. Mohamed, *ChemSusChem* 7 (2014) 690–719.
- [37] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11252–11256.
- [38] Y. Li, Y. Cao, D. Jia, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3961–3966.
- [39] Z. Wai, E. Kowalska, K. Wang, C. Colbeau-Jutin, B. Ohtani, *Catal. Today* 280 (2017) 29–36.
- [40] R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3094–3109.
- [41] J. Marugán, R. van Grieken, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Catal. Today* 124 (2007) 103–109.
- [42] J. Marugán, R. van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Appl. Catal. B* 85 (2008) 48–60.
- [43] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714.
- [44] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014, <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>, IUPAC.
- [45] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [46] R. Siegel, J.R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, fourth ed., Hemisphere Publishing Corp, Bristol, PA, 2002.
- [47] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050.
- [48] J.J. Duderstadt, W.R. Martin, *Transport Theory*, Wiley, New York, 1979.
- [49] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481–3487.
- [50] Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, C. Xi, X. Zhen, *J. Photochem. Photobiol. A* 81 (1994) 177–182.
- [51] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4104.
- [52] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, in: G.E. Muilenber (Ed.), *Handbook of X-ray Photoemission Spectra*, Perkin-Elmer, Minnesota, 1976.
- [53] A.A.S. Karakoti, J.E.S. King, A. Vincet, S. Seal, *Appl. Catal. A* 388 (2010) 262–271.
- [54] E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, D.E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, *J. Photochem. Photobiol., A* 312 (2015) 45–54.
- [55] G. Wua, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, G. Wu, *Int. J. Hydrol. Energy* 33 (2008) 3841–3848.
- [56] A. Kubacka, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, M. Di Michiel, M.A. Newton, *J. Catal.* 270 (2010) 275–284.
- [57] D. D'Elia, C. Bauger, J.F. Hochepeid, A. Rigacni, M.H. Berger, N. Keller, V. Keller-Spitzer, Y. Suzuki, J.-C. Varmalette, M. Banabaleselan, P. Archard, *Int. J. Hydrol. Energy* 36 (2011) 14360–14373.
- [58] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Batista, P. Migowski, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, *Int. J. Hydrol. Energy* 38 (2013) 14440–14450.
- [59] A. Manassero, M.L. Satuf, O.M. Alfano, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 378–386.
- [60] A.L. Luna, E. Novosethvea, E. Loran, B. Othani, M. Avaluzuela, H. Renita, J.C. Colbaeu-Justin, *Appl. Catal. B* 191 (2016) 18–28.
- [61] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, *Science* 347 (6225) (2015) 970–974.
- [62] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy Fuels* 19 (2005) 1143–1147.
- [63] T.A. Kandiel, R. Dillert, L. Robem, D.W. Bahnemann, *Catal. Today* 161 (2011) 196–201.
- [64] C. Xu, W. Yang, Q. Guo, D. Dai, X. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10206–10209.
- [65] A. Yamakata, T.-A. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9122–9125.
- [66] P.A. Panatoyov, S.T. Burrows, J.P. Morris, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6623–6635.

- [67] A. Matson, L. Osterlund, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14121–14132.
- [68] A.C. Sola, D. Garzón Sousa, J. Araña, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, *Catal. Today* 266 (2016) 53–61.
- [69] C.E. Naroyakkara, J.K. Dillon, V.H. Grassian, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 25487–25495.
- [70] A. Rismanchian, Y.-C. Chen, S.S.C. Chuang, *Catal. Today* 264 (2016) 16–22.
- [71] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 51–132.
- [72] G. Halasi, G. Schubert, F. Solymosi, *J. Catal.* 294 (2012) 199–1206.
- [73] L. Mino, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 11186–11196.
- [74] T. Tachikawa, M. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8485–8487.
- [75] X. Wang, Z. Feng, J. Shi, G. Jia, S. Shen, J. Zhou, C. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7083–7089.
- [76] C.C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, Z. Bose, J.L. McHale, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 228–235.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcatb

Research Paper

UV and visible hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting quantum efficiency



Olga Fontelles-Carceller, Mario J. Muñoz-Batista, José Carlos Conesa, Marcos Fernández-García*, Anna Kubacka*

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2017

Received in revised form 3 May 2017

Accepted 6 May 2017

Available online 24 May 2017

Keywords:

Anatase

Doping

Quantum efficiency and yield

Uv

Visible

Sunlight

ABSTRACT

Nb-doped titania nanopowders active under UV and visible light were used as supports of platinum and tested in the photo-production of hydrogen using methanol as sacrificial agent in liquid phase. Samples were characterized using X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy, UV-vis and photoluminescence spectroscopies, electron paramagnetic resonance, and transmission electron microscopy. The catalytic performance was evaluated taking into account the measurement of the corresponding reaction rates and the computation of the quantum efficiency values. Optimization of the catalytic output upon UV and visible excitation was carried out as a function of the Nb content of the material and using an experimental design taking as factors the methanol:water ratio, and catalyst concentration at liquid phase. The performance of the materials and the optimum for a catalyst containing a 2.5 mol% of Nb upon UV, visible light and sunlight was examined. The characterization results concerning both the charge carrier species recombination and the fate of such species at the catalytic surface were used to elucidate the physico-chemical roots for maximizing activity.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen appears as an energy vector essential for achieving a sustainable and greener future. This is due to the fact that the molecule is ideal to store energy (ca. 3 times more than conventional natural gas per unit volume) and does not generate toxic or dangerous molecules during its chemical transformation to release energy [1]. Production of hydrogen using light and bio-derived molecules through photocatalysis can provide a sustainable and attractive path with neutral carbon emissions, contributing to the above mentioned greener future [2–7]. Several bio-alcohols have been tested in such a process, those having at least one hydrogen atom bonded to the (carbon) alpha position being the ones rendering higher reaction rates [8–24]. Among those, methanol is the simplest molecule from the structural and chemical points of view and probably the molecule receiving most attention due to the relatively high hydrogen production rates commonly observed with it [25–28].

Titania-based materials have customarily been used in photocatalysis due to a number of properties including their relatively

low cost, high availability, and significant activity in all reactions tested. Outstanding activity of titania-based catalysts has been reported in the production of hydrogen from water resources using bio-alcohols as sacrificial agents [2–7,29]. In photochemical and more frequently in photoelectrochemical processes, doping of titania with Nb has been used to enhance charge transport and mobility, particularly concerning electron-related species [30,31]. This aspect is potentially important in the hydrogen production process, which requires as a primary step the reduction of protons with electrons to drive the formation of the hydrogen molecule. Moreover, Nb-doped titania photocatalysts have shown notable activity under visible light, opening a way to achieve optimum profit of sunlight and thus to render a fully sustainable chemical process for hydrogen photo-production [32–39].

In the photocatalytic production of hydrogen using titania based materials, the use of a metallic co-catalyst has been shown to boost activity significantly [2,6,40,41]. Platinum is the most studied noble metal co-catalyst to this aim due to the exceptional performance showed under all illumination and conditions tested. Pt has the highest work function among noble metals, and would thus drive a stronger electron transfer from titania, and displays the lowest activation energy for proton reduction. These two facts would make it a reasonable choice for the photo-generation of hydrogen [42]. According to previous works, Pt (and other noble metals) promotion of photo-activity has its roots in a significant number of physico-

* Corresponding authors.

E-mail addresses: mfg@icp.csic.es, m.fernandez@icp.csic.es (M. Fernández-García), ak@icp.csic.es (A. Kubacka).

chemical phenomena including those related to morphology as e.g. primary particle size, shape, interface contact with the anatase and electron transfer-related (charge separation and handling) properties between the metal and the oxide, as well as electron-acceptor properties of the metal phase itself and subsequent beneficial effects in charge recombination [16,18,26–28,43–56].

In this work we use a 0.5 wt.% Pt promotion of Nb-doped titania samples, which are prepared by microemulsion followed by Pt deposition using a chemical reduction method. The oxide preparation process ensures the obtention of substitutional mixed oxide phases (Nb located at cation positions of the dominant phase) of titania materials [33,34]. We carried out the study of photocatalytic hydrogen production under different illumination sources, with particular emphasis in the use of UV and visible illumination conditions. The study aims to provide information in connection with the fruitful use of sunlight for this photochemical process [26,54,56]. To report an analysis of the photocatalytic properties on rigorous basis, a full calculation of the quantum efficiency is mandatory. The later requires the analysis of the optical properties of the catalyst at a liquid media as well as the use of up to date numerical analysis procedures to render accurate (also called “true” in opposition to the “apparent”) values of the efficiency [57–62]. We interpret the quantum efficiency behavior through the series with the help of photoluminescence and electron paramagnetic resonance data concerning the fate of the charge carrier species as well as their transformation into radical species interacting with the sacrificial agent (holes) and protons (electrons) leading to hydrogen molecule.

2. Material and methods

2.1. Preparation and characterization of catalysts

Materials were prepared using a microemulsion method by addition of Titanium tetraisopropoxide to an inverse emulsion containing an aqueous solution of hydrated niobium nitrate (Sigma) dispersed in *n*-heptane, using Triton X-100 (Aldrich) as surfactant and hexanol as cosurfactant. Total cation content of the aqueous solution is 0.5 M. Water/(Ti + Nb) and water/surfactant molar ratios were, respectively, 18 and 110 for all samples. The resulting mixture was stirred for 24 h, centrifuged, decanted, rinsed with methanol and dried at 300 K for 6 h. Following the microemulsion preparation method, the amorphous Nb-Ti powders were calcined under air for 2 h at 723 K. The co-catalyst was introduced subsequently by a chemical deposition method using a H_2PtCl_6 (Aldrich) solution. First, the Nb-Ti powder was suspended by stirring in a deionized water solution for 30 min. After that, the proper quantity of H_2PtCl_6 was subsequently added to the solution (to get a 0.5 wt.% of Pt on metal basis) and kept under stirring 5 min more. The reduction was carried out using a NaBH_4 (Aldrich) aqueous solution (Pt/ NaBH_4 molar ratio 1/5). The final solid was rinsed with deionized water, collected by centrifugation and dried at 353 K.

Samples are named xNbTi/Pt with x indicating the molar fraction of Nb on cationic basis in the titania component. Nb and Pt content of the solids were measured with total reflection x-ray fluorescence (Bruker – S2 PicoFox TXRF Spectrometer) rendering values equal to the nominals ones within an error below 2.9 and 2.1% for, respectively, Nb and Pt components.

XRD profiles of the samples were obtained using a polycrystal XíPert Pro PANalytical diffractometer using Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation with a 0.02° step. Crystallite sizes reported were calculated from XRD patterns using the Williamson-Hall method which takes into account the strain and particle size contributions to the XRD peak broadening [63]. Raman data were acquired using a Renishaw Dispersive system 1000, equipped with a single monochromator, a holographic Notch filter, and a cooled TCD.

Samples were excited using the 514 nm Ar line. The BET surface areas and average pore sizes and pore volumes were measured by nitrogen physisorption (Micromeritics ASAP 2010). UV–vis diffuse-reflectance spectroscopy experiments were performed on a Shimadzu UV2100 apparatus using BaSO_4 or Teflon as a reference, and the results presented as Kubelka-Munk transform [64]. Band gap analysis for an indirect/direct semiconductor was done following standard procedures; e.g. plotting $(h\nu)^n$ ($n = \frac{1}{2}$ or 2 for indirect or direct semiconductor; $h\nu$ = excitation energy, a = absorption coefficient, assumed to be proportional to the Kubelka-Munk transform in the relevant wavelength range) vs. energy and obtaining the corresponding intersection of the linear fit with the baseline [65]. Photoluminescence spectra were measured at room temperature on a Fluorescence Spectrophotometer (Perkin Elmer LS50B). Transmission electron microscopy (HTEM) and X-ray energy dispersive spectra (XEDS) were recorded on a JEOL 2100F TEM/STEM microscope. Particle size distributions of the noble metal were obtained counting more than 150 particles in all cases.

XPS spectra were obtained with a SPECS spectrometer, with main chamber working at a pressure $<10^{-9}$ Torr and equipped with a PHOIBOS 150 multichannel hemispherical electron analyser and a dual X-ray source working with Ag $\text{K}\alpha$ ($h\nu = 1486.2$ eV) at 120 W, 20 mA; energy calibration used the C(1s) peak of adventitious carbon as energy reference (284.6 eV). The spectra were recorded on 4×4 mm² pellets, 0.5 mm thick, prepared by slightly pressing the powdered materials, which were outgassed in the prechamber of the instrument at room temperature up to a pressure $<2 \times 10^{-8}$ Torr to remove chemisorbed water from their surfaces. Surface chemical compositions were estimated from XP-spectra, by calculating the integral of each peak after subtraction of the “S-shaped” Shirley-type background [66] using the appropriate experimental sensitivity factors and the CASA-XPS (version 2.3.15) software. For the study of the Pt 4f signal of the Pt-containing solids, the background at the Pt 4f region of the titania support (Ti 3s plasmon loss) was subtracted.

The electron paramagnetic resonance (EPR) measurements were done with a Bruker ER200D spectrometer operating in the X-band and calibrated with a DPPH standard. For the 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) spin trapping EPR experiments, the samples were suspended in water or methanol (at a concentration of 0.5 g L^{-1}) and were sonicated for 4 min. A solution (0.01 M) of DMPO spin trap (supplied by Sigma) was prepared and kept on ice during the whole set of experiments. Bidistilled water (Elix-10) or methanol (Sigma) were employed for these preparations. 100 μL of the solid suspension and 100 μL of the DMPO solution were mixed into an EPR flat quartz cell under atmospheric air and irradiated at different times, through a spectroscopic Pyrex glass filter with a cut-off at ca. 290 nm, with light excitation source identical to that employed for the photocatalytic tests, being then immediately transferred to the spectrometer cavity for EPR analysis. A small radical concentration decay (of ca. 3.5% on average) was observed in the dark during the course of spectrum recording. Spectra were recorded at 298 K at ca. 9.75 GHz microwave frequency, 19.5 mW microwave power, 100 kHz modulation frequency, 1 G modulation amplitude and 2×10^5 spectrometer gain. No significant signal saturation was observed in those conditions. Blank experiments were also performed over mixtures of 100 μL of the DMPO solution and 100 μL of water or methanol to check the absence of radical formation in the absence of solid under the employed conditions.

2.2. Description of reactor

Photocatalytic measurements at liquid medium were carried out using a batch pyrex (cutting absorption edge at ca. 300 nm) reactor of 4 cm depth depicted in Fig. 1. The reactor is filled with ca. 50 mL of a suspension of the catalyst in a x:y (x:y from 1:9 to

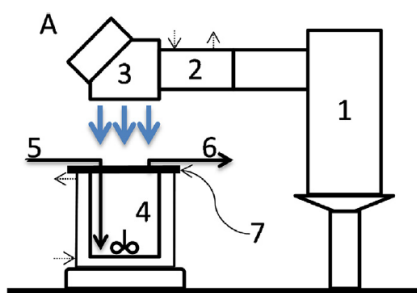


Fig. 1. Schematic representation of the experimental photoreactor: (1) Hg-Xe lamp, (2) Water filter, (3) dichroic filter (280–400 nm or 420–680 nm), (4) Methanol-water/catalyst suspension, (5) Argon carrier inlet, (6) Argon carrier and gas products outlet, and (7) neutral filter. Dotted arrows indicate inlet and outlet cooling water.

9:1 v/v) MeOH/H₂O mixture medium maintained at a constant temperature (293 ± 1 K). The catalyst suspension (0.25–1.0 g L⁻¹) was first degassed with an Ar stream for around 20 min. Unless explicitly mentioned in the text, the standard catalyst concentration was 0.5 g L⁻¹. This concentration was selected as representative for conditions optimizing activity output based on a preliminary reaction test carried out using all illumination sources of the study (see Fig. S1 at supporting information). Subsequently, the Ar flow was settled down to 10 mL min⁻¹ and stabilized before reaction. Ar is used as carrier to transport the reaction-produced gases from the reactor to the detection system. The solution in the reactor was irradiated using a Hg-Xe lamp (500 W) and dichroic filters (all from LOT-Quantum Design) allowing exposure of the catalysis to either the UV (280–400 nm) or Visible (420–680 nm) wavelength ranges. The reaction rates were evaluated at 3 h from the start of the irradiation, where a pseudo-stationary situation is reached for the gas-phase production of hydrogen.

Hydrogen production rate was analyzed using an on-line Mass spectrometry (Onmistart 300), gas chromatography (with TCD/FID detection using HP-PLOT/Innowax columns in an Agilent 6890 apparatus) and liquid chromatography (xDS-C18/5 microm, 4.6 × 150 mm Agilent HPLC Column Eclipse and a Varian Pro Star 230 apparatus).

2.3. Quantum efficiency evaluation

This evaluation depends on a precise determination of the average volumetric rate of photon absorption, which was obtained here, following a literature method [67], by solving numerically the Radiative Transfer Equation (RTE) in the reactor system schematically presented in Fig. 1. The RTE determines the variation of intensity $I_{\lambda, \Omega}$ (associated to a light beam with wavelength λ in the direction of a solid angle vector, Ω) through a direction of the space (s) by means of Equation (1) (the symbols in the equation, and in all the rest of the text, are listed in the Supporting Information section). The equation assumes; (i) that the emission of radiation by the solution is negligible (at room temperature), and (ii) that a steady state condition is reached during the photocatalytic processes.

$$\frac{dI_{\lambda, \Omega}(x)}{ds} = -\kappa_{\lambda}(x)I_{\lambda, \Omega}(x) - \sigma_{\lambda}(x)I_{\lambda, \Omega}(x) + \frac{\sigma_{\lambda}(x)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda, \Omega'} d\Omega' \quad (1)$$

2.3.1. Determination of optical properties

To solve equation 1 it is necessary to determine, first, the optical properties of the photocatalysts suspensions (obtained in the

adequate ethanol:water mixture and under agitation in conditions approaching the ones at the reactor). These are the spectral absorption coefficient (κ_{λ}), the spectral scattering coefficient (σ_{λ}), and the scattering phase function ($p(\Omega' \rightarrow \Omega)$). To do it, the extinction coefficient of the samples ($\beta_{\lambda} = \sigma_{\lambda} + \kappa_{\lambda}$) was experimentally obtained by applying a standard linear regression to the plots of β_{λ} (range 200–680 nm) versus catalyst concentration C . Six concentrations (5×10^{-2} – 1.5 g L⁻¹) were used to calculate the extinction coefficient as $\beta_{\lambda} = 2.303 \text{ABS}_{\lambda}/L$; where L represented the cell path length. The specific extinction coefficient β_{λ}^* is the slope of the β_{λ} , C linear fit. The measurements were carried out using 0.1–0.5 cm cuvettes and narrow vertical slits; i) before the sample to ensure beam homogeneity, and ii) after the sample to minimize scattered radiation from the cell itself. To obtain the scattering phase function, and according with previous studies in similar TiO₂-based catalysts, the Henyey and Greenstein phase function (Equation (2)) was adopted [68].

$$p(\Omega' \rightarrow \Omega) = \frac{1 - g_{\lambda}^2}{(1 + g_{\lambda}^2 - 2g_{\lambda}^2 u_0)^{3/2}} \quad (2)$$

In Eq. (2) g_{λ} is the so-called asymmetry factor and u_0 is the director cosine between incoming and outgoing light at each point of the space.

The optical properties were obtained by solving the RTE (which considers radiation absorption and scattering effect by the catalyst; Eq. (1)), using the discrete ordinate method (DOM), for a rectangular, spectrophotometer cell in combination with a nonlinear, multiparameter regression procedure (lsqnonlin, Algorithm: Trust-Region-Reflective Optimization; MATLAB 2012b). The cell path (1–2 mm) was selected to provide “stable” optical parameters. This cell dimension allows to representing the cell as an infinite plane parallel medium with azimuthal symmetry, a one-dimensional, one-directional radiation transport model can be used to solve the RTE (see Fig. S2A at the supporting information section) [67,69].

Fig. S2A thus shows a schematic representation of the spectrophotometer cell and the corresponding RTE solution scheme where the net light intensity is represented by one angular-dependent variable ($\mu = \cos(\theta)$) defined at each point of the cell one-dimensional (x variable) representation. The fitting procedure renders the values of ω_{λ} (the so-called albedo, defined in Eq. (3), which quantifies the amount of light scattered by the suspension) and g_{λ} (Eq. (2)) parameters that minimize the differences between model predictions and experimental data of diffuse transmittance and reflectance measurements at the spectrophotometric cell for a set of catalyst concentrations, C , and in the wavelength range of the light source [69]. Such wavelength range is the same where the extinction coefficient is measured. Then, the volumetric scattering and absorption coefficients can be obtained as following:

$$\sigma_{\lambda} = \beta_{\lambda} * \omega_{\lambda} \quad (3)$$

$$\kappa_{\lambda} = \beta_{\lambda} - \sigma_{\lambda} \quad (4)$$

The extinction β_{λ} , scattering σ_{λ} and absorption κ_{λ} coefficients, as well as the asymmetry factor g for representative samples of the study are presented in Fig. S3.

2.3.2. Determination of the radiation field in the reactor

Once the optical properties of the catalyst(s) have been obtained, the evaluation of the radiation field inside the photoreactor can be carried out. The DOM tool was used to transform the integro-differential equation 1 into a system of algebraic equations that can be solved numerically. Our reactor configuration requires the use of a cylindrical two-dimensional ($r - z$ variables; the coordinate origin is taken at the center of the upper liquid surface), two-directional

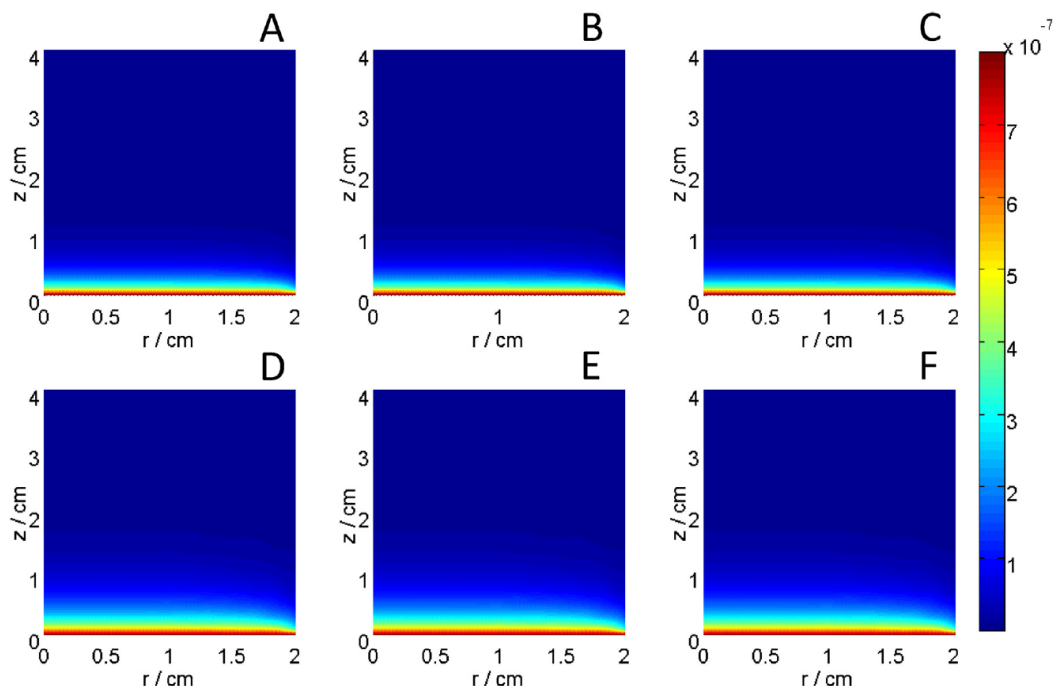


Fig. 2. Liquid phase local volumetric rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) under UV (A–C) and Visible light (D–F) for representative samples (from right to left Ti/Pt, 0.025NbTi/Pt, 0.075NbTi/Pt).

($\theta - \phi$ variables) model of the photoreactor radiation field (Fig. S2B–C). The net radiation intensity at each $r-z$ point of the reactor is now represented using a discretized spatial mesh having two angular-related coordinates $\mu = \cos(\theta)$; $\eta = \cos(\phi)$. Fig. S2C displays μ ; η unitary, basal projection(s) in a quadrant of the space around a $r-z$ point calculated using the so-called S_{16} method [70]. The obtention of the intensity at each point of the reactor requires dividing the space in 4 quadrants as depicted in Fig. S2D, and the measurement of the incident light intensity at the boundary (liquid surface) using actinometry [71]. According to the Duderstadt and Martin recommendation [72], and following the numerical procedure scheme detailed by previous authors [70], the finite difference (DOM) was derived directly from the radiation balance at each mesh cell (Fig. S2D).

Using the DOM approach the central intensity at each spatial cell ($I_m^{i,j}$) can be calculated from the previous ones starting from the appropriate boundary values ($I_m^{i\pm 1/2,j}; I_m^{i,j\pm 1/2}$) as well as one “auxiliary” one coming from the so-called directional mesh ($I_m^{i,j}$) as:

$$\begin{aligned}
 I_m^{i,j} = & |mu_m| (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) D^{-1} I_m^{i\pm 1/2,j} \\
 & + 2|\eta_m| B_{i,j} D^{-1} I_m^{i,j\pm 1/2} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \\
 & \cdot (nu_{m+1/2} + v_{m-1/2}) D^{-1} W_m^{-1} I_m^{i,j} \\
 & + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \sum_{n=1}^M I_n^{i,j} P_{nm} W_n V_{i,j} D^{-1}
 \end{aligned} \quad (5)$$

Where constants and variables are defined in the Supporting Information file (see section “details of the numerical procedure for $I_{\lambda,\Omega}$ calculation”). Calculation starts from a corner of the spatial mesh where the intensity is defined by boundary conditions and follows through the contiguous cells up to the next frontier. Convergence is reached with intensities varying below 1%.

Once the intensities were obtained, the local volumetric rate of photon absorption ($e^{a,v}$) was calculated at each $r-z$ point of the reactor according to:

$$e^{a,v} = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda}(\underline{x}) \cdot \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x}) d\Omega d\lambda \quad (6)$$

As mentioned, the solving of the radiative transfer equation (RTE) renders $I_{\lambda,\Omega}$ (required in equation 6 and calculated over all spatial directions and lambdas of the light source) in the heterogeneous reactor used to measure photocatalytic properties. This allows the calculation of the e^a parameter at each point of the reactor; using two different λ ranges in the integral of equation 6, to take into account the two illumination sources utilized in this work. The e^a parameter is presented in Fig. 2 for representative samples. In this figure a “ $r-z$ ” section of the reactor is shown (the reactor volume is constructed from this section by the azimuthal symmetry having all orientations equal values of the observable).

2.3.3. Determination of quantum efficiency

Quantum efficiency is defined, according to the IUPAC recommendation [57] as the ratio of the number of molecules transformed or produced in the reaction to the number of photons effectively absorbed by the sample (Eq. (7)).

$$\eta_q (\%) = 100 \times \frac{2 \times r \text{ (mol m}^{-3} \text{s}^{-1})}{(e^a) \text{ (Einstein m}^{-3} \text{s}^{-1})} \quad (7)$$

The measurement of the reaction rate for hydrogen production is detailed in subsection 2.2. The reaction rate is affected by a factor 2 considering the number of charge carriers (2 electrons) assumed to be required to produce one H_2 molecule. The equation used the volume average of the local volumetric rate of photon absorption.

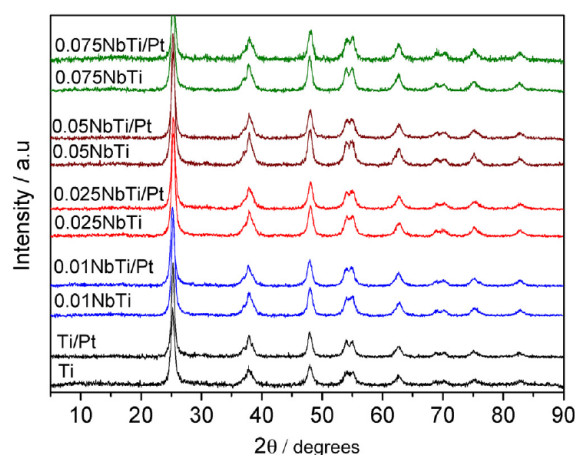


Fig. 3. XRD diffractograms of the (xNbTi)/Pt samples.

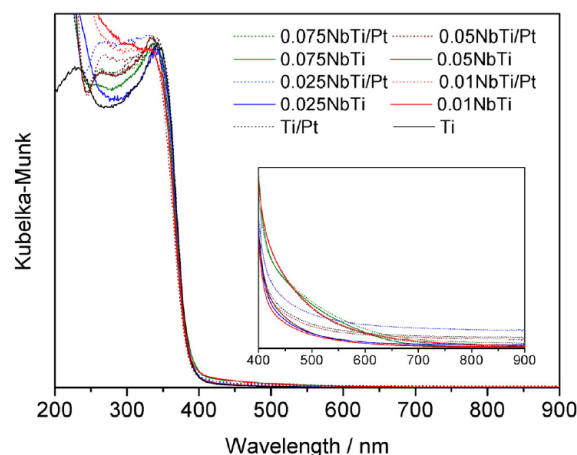


Fig. 4. UV-vis spectra of the (xNbTi)/Pt samples.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Fig. 3 collects the XRD patterns of the xNbTi/Pt samples and the corresponding bare xNbTi supports. All peaks in the patterns can be indexed to the anatase polymorph profile (PDF 21–1272; space group $I4_1/amd$). Absence of signals/peaks related to other titania phases or the noble metal can be noticed. The latter is obviously derived from the limited content of platinum at the materials. The XRD anatase peak(s) width displays rather limited differences among all patterns shown in Fig. 3. Primary crystallite sizes of the anatase phase for the samples and bare support(s) references are presented in Table 1. Analysis of these size values indicates that an average value of 12.4 ± 0.6 nm is representative for all samples. In accordance with the limited variation detected in XRD derived physical observables, the BET surface area only shows minor differences (below 10%) among all samples. Table 1 shows a decreasing trend in the surface area values of the samples as the Nb content grows, being this effect of higher significance with respect to platinum deposition. This conclusion is general for morphology parameters as pointed out by the similar behavior of the pore size and volume observables (Table 1).

The UV-vis spectra of the samples, as deduced from the diffuse reflectance spectra of the solids, are collected in Fig. 4. Spectra are dominated by the characteristic band gap of the anatase phase occurring near 400 nm. Considering the anatase samples as indirect gap semiconductors [65], the band gap values summarized in Table 1 can be obtained. Band gap values are constant within experimental error and equal to the Ti reference material as might

be expected from the structural and morphological constancy of the sample properties through the series. Nb doping does not usually modify the band gap of anatase powders but creates a series of localized states typically observed in the Uv-visible spectrum as a tail into the visible region [34,35]. Such effect is detected in our Nb-doped materials (see the inset in Fig. 4) and appears to be of more significance as the Nb content grows and particularly in presence of Pt, indicating a potential relationship of the metal and surface defects. Such point can be of importance to render active photoactive materials upon visible light illumination.

The characterization of the samples was completed with the help of the XPS and TEM techniques. Ti 2p, Nb 3d, and Pt 4f XPS peaks of the samples are depicted in Fig. 5. Corresponding binding energies as well as representative fitting examples are summarized in Table S2 and Fig. S4 at the supporting information section. Constant values of 458.25 ± 0.05 (Ti2p_{3/2}) and 209.3 ± 0.1 (Nb3d_{5/2}) eV for all samples of the study are obtained. These values correspond to Ti(IV) and Nb(V) oxidation states [34,73], which are thus dominant (no evidence of reduced states according to fitting results; see Fig. S4 at the supporting information section) in all samples, irrespective of their chemical composition. Nb(V) tends to present a heterogeneous distribution at the anatase nanoparticles, with a (moderate) concentration gradient with maximum at the bulk of the material as suggested by the Nb/Ti XPS ratio (Table S2). Such concentration gradient is not obvious for samples having content below ca. 0.05 mol%. Presence of Nb at the anatase structure was corroborated using Raman spectroscopy. In Fig. S5 of the supporting information we present the Raman spectra of selected samples, which confirm the absence of a significant quantity of surface Nb entities due to the lack of signals at ca. 970–990 cm⁻¹, attributable

Table 1
Morphological and optical properties of the samples.^a

Sample	Size (nm)TiO ₂	BET Surface area(m ² g ⁻¹)	Pore volume(cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)	Band Gap(eV)
Ti	12.5	85.2	0.134	5.72	3.18
Ti/Pt	12.3	82.1	0.129	5.55	3.18
0.01NbTi	12.1	78.0	0.121	5.19	3.18
0.01NbTi/Pt	11.8	78.1	0.122	5.15	3.16
0.025NbTi	12.1	81.4	0.138	5.64	3.14
0.025NbTi/Pt	11.9	80.5	0.131	5.62	3.15
0.05NbTi	13.0	76.8	0.129	4.58	3.16
0.05NbTi/Pt	12.8	76.1	0.121	4.53	3.16
0.075NbTi	12.8	73.4	0.108	5.11	3.16
0.075NbTi/Pt	12.4	72.5	0.105	5.13	3.15

^a Average Standard error: Size 8%; BET area 5%; pore size/volume 5.5%; band gap; 1.5%.

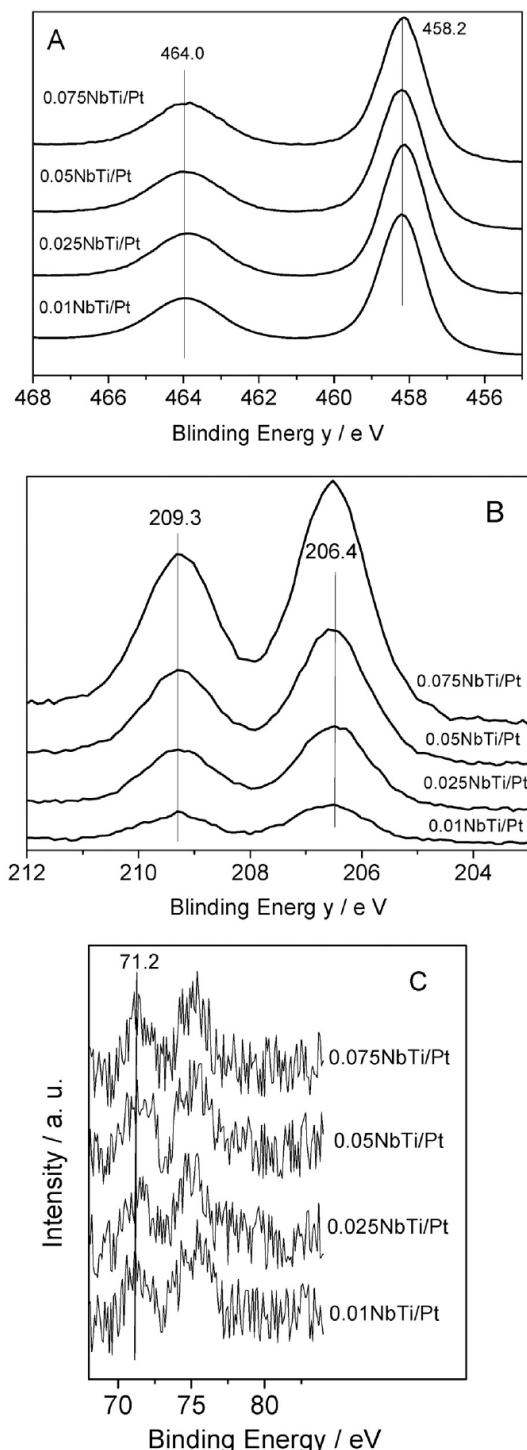


Fig. 5. XPS data of the (x)NbTi/Pt samples: (A) Ti 2p; (B) Nb 3d; and (C) Pt 4f peaks.

to Nb=O bonds [74]. The Nb heterogeneous location within the anatase particle (the only phase detected by XRD) is therefore supported by all experimental measurements and appears in line with previous results where the physico-chemical effects of the Nb substitution are discussed [33,35,75]. Nb tends to favor homocation (Nb—O—Nb) vs heterocation (Nb—O—Ti) bonds where sited at the

bulk of anatase, leading to complex charge neutrality defects, likely responsible of the absorption detected in the visible region [33].

The limited noble metal loading and the high dispersion of the Pt metal (modulating metallic type states by quantum confinement) make difficult to obtain clean Pt 4f XPS signals. The Pt 4f core level signal is overlapping with the Ti 3s plasmon loss signal, a fact that increases the complexity of the analysis [73]. Note also that alternative Pt core level peaks such as Pt 4d (recorded for our samples; not shown) or others are not useful due to the strongly limited intensity displayed in the case of our samples. Pt 4f peaks for the samples are presented in panel C of Fig. 5. Although the signal to noise ratio (roughly 3) precludes a good fitting analysis or even a detailed shape analysis of the XPS spectra, the Pt 4f contribution displays a maximum at ca. 71.2 eV for all samples. As metallic Pt has a 4f characteristic binding energy at 70.8 eV [73,76], a metallic state would be dominant for all samples. This is in line with previous reports studying platinum deposition on titania where an inert atmosphere was utilized [77], as is here the case.

The analysis of the metallic and oxidic phases of the samples is completed with the help of microscopy. As illustrated in Fig. 6, the metal particles are observed, with rounded shape morphology, dispersed onto anatase entities having characteristic, irregular borders as previously observed for microemulsion prepared anatase powders [78]. We used XEDS to analyze the Nb distribution in the samples. Illustrative results are summarized in Fig. S6 of the supporting information section. The plots at Fig. S6 make obvious that the heterogeneous distribution of the doping cation in the oxide phase grows with the Nb content. The average Nb/Ti ratios obtained, 0.023, 0.050, and 0.081 for, respectively, 0.025NbTi/Pt, 0.05NbTi/Pt, and 0.075NbTi/Pt samples, fit reasonably well with the theoretical values (0.027, 0.054, and 0.081) expected from the initially used reagent amounts. Comparison of these values with the XPS ones again reinforces the idea of a Nb (moderate) content gradient within the anatase particles.

Focusing now in the noble metal particle size distribution, the analysis of TEM images provides the results presented in Fig. 7. Noble metal particles were identified using XEDS and magnified TEM images (see Fig. S6 at the supporting information section). Average primary particle sizes between 1.2 and 1.5 nm are obtained from all xNbTi/Pt samples. The rather small, noble metal average particle size seems in line with previous reports [28,54,56], although as previously mentioned, a fine control of the noble metal particle size is here favored with the use of an inert atmosphere in the preparation step. In Fig. 7 we can also observe relatively narrow Pt primary particle size distributions (variance 0.073, 0.175, 0.299, and 0.093 for, respectively, 0.025NbTi/Pt, 0.05NbTi/Pt, 0.075NbTi/Pt, and Ti/Pt samples). The noble metal distributions of Fig. 7 display a widening with the growth of the average primary particle size and the Nb content. Differences in the noble metal are however relatively modest; a simple calculation of the available surface area assuming spherical FCC particles (as suggested by TEM) provides a dispersion value of 0.84 ± 0.04 for all samples.

3.2. Photocatalytic properties: measuring and interpreting quantum efficiency

The reaction rates for hydrogen production obtained in the liquid phase experiments using a 3:7 CH₃OH:H₂O ratio are presented in panel A of Fig. 8. Both UV and visible illumination sources were tested in our samples. Note that, as mentioned, the samples present rather limited differences in the noble metal properties and particularly in primary particle size. Nb doping of anatase phase seems to control the chemical response of the samples and to trigger a beneficial effect as compared with the corresponding parent anatase sample, at least for Nb loadings below 7.5 mol%. A positive effect of Nb in photocatalytic elimination of contaminants

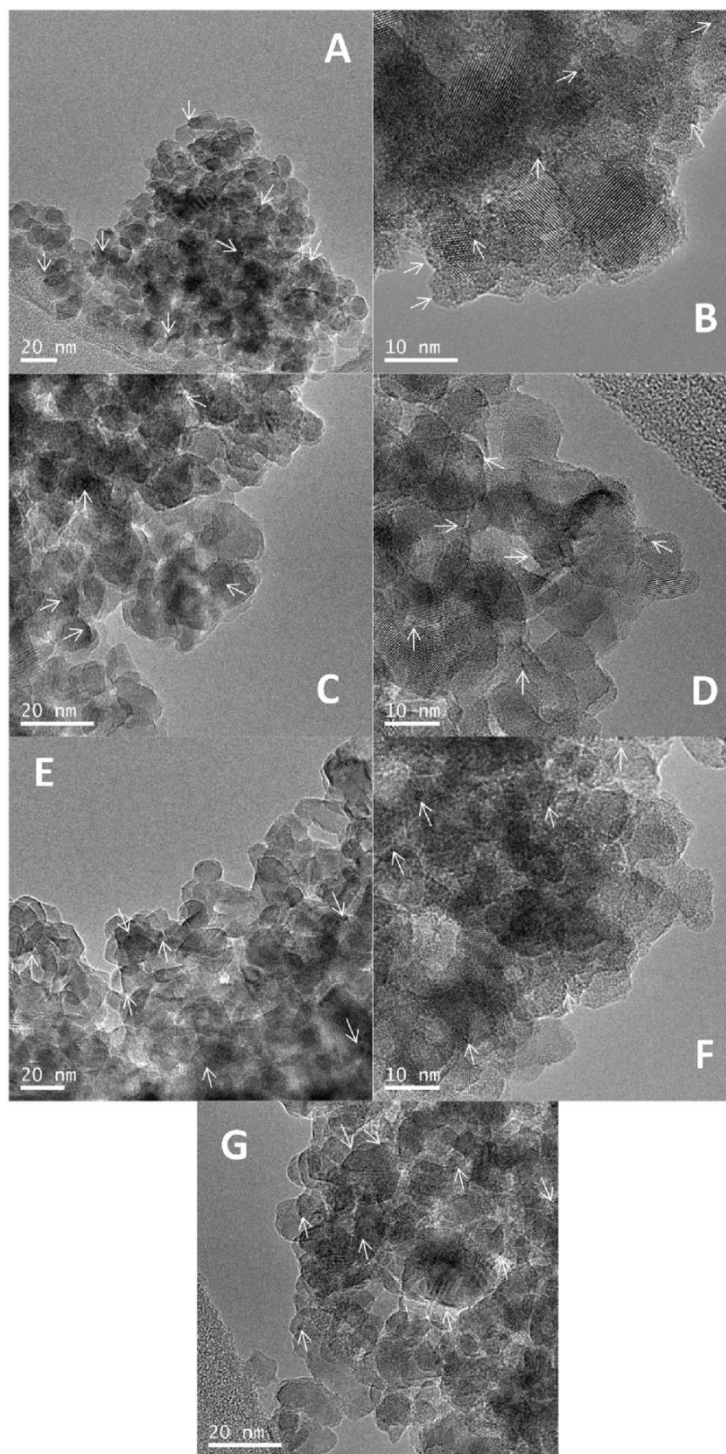


Fig. 6. TEM images of (A,B) 0.025NbTi/Pt, (C,D) 0.05NbTi/Pt, (E,F) 0.075NbTi/Pt and G (Ti/Pt).

[31–39] or promoting water oxidation [31] has been previously reported, particularly as a function of the Nb content of the material and the light wavelength, but its use to promote hydrogen production is less studied (in fact we are not aware of any previous results). In the present work, the H_2 production rate per

gram of catalyst displays a maximum for sample 0.025NbTi/Pt sample irrespective of the excitation wavelength. A relatively similar (near optimum) performance is achieved nonetheless with the 0.05NbTi/Pt sample, particularly under visible illumination. Doping with Nb usually triggers a balance between the positive and

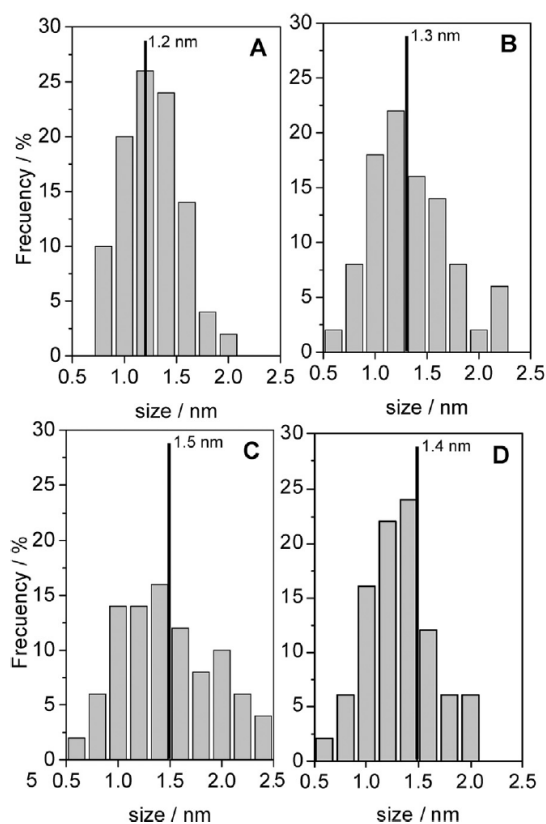


Fig. 7. Pt particle size distributions (from TEM data) of (A) 0.025NbTi/Pt, (B) 0.05NbTi/Pt, (C) 0.075NbTi/Pt and (D) Ti/Pt.

negative effects in photoactivity, with modification of the optical and/or surface properties in a favorable way for activity but with concomitant alteration of charge recombination, producing a negative effect in the last process (e.g. increasing recombination) as the doping content grows [2,4].

As mentioned, a beneficial effect is observed for hydrogen photo-production in Fig. 8 with respect to the bare titania support for all materials with Nb contents below 0.075 mol%. This enhancement of the activity observed in panel A of Fig. 8 seems larger under visible than UV illumination conditions. The trend observed in the reaction rate results and, particularly, the ratio between visible and UV reaction rates presented in Fig. 8 (panel B) provide evidence that the increase of Nb content favors the performance upon visible light in relative terms with respect to the UV case. A beneficial effect related to the noble metal influence in activity under visible illumination as a result of the interaction with Nb-induced (surface) titania electronic states can be invoked and was supported by the UV–vis results previously described [2–4]. So, although including Nb leads to maximum activity for the 0.025NbTi/Pt sample irrespective of the illumination wavelength, the relative performance under visible light with respect to UV increases continuously with the Nb content of the materials. This would indicate differences between the two illumination conditions which will be analyzed using the efficiency parameter.

The calculation of the efficiency parameter carried out using numerical methods is presented in Fig. 9. A similar trend in the reaction rate is observed for both illumination conditions, with a maximum corresponding to the 0.025NbTi/Pt samples. Calculation of the quantum efficiency points out, in any case, that noble metal promoted titania samples present maximum values near 5% for

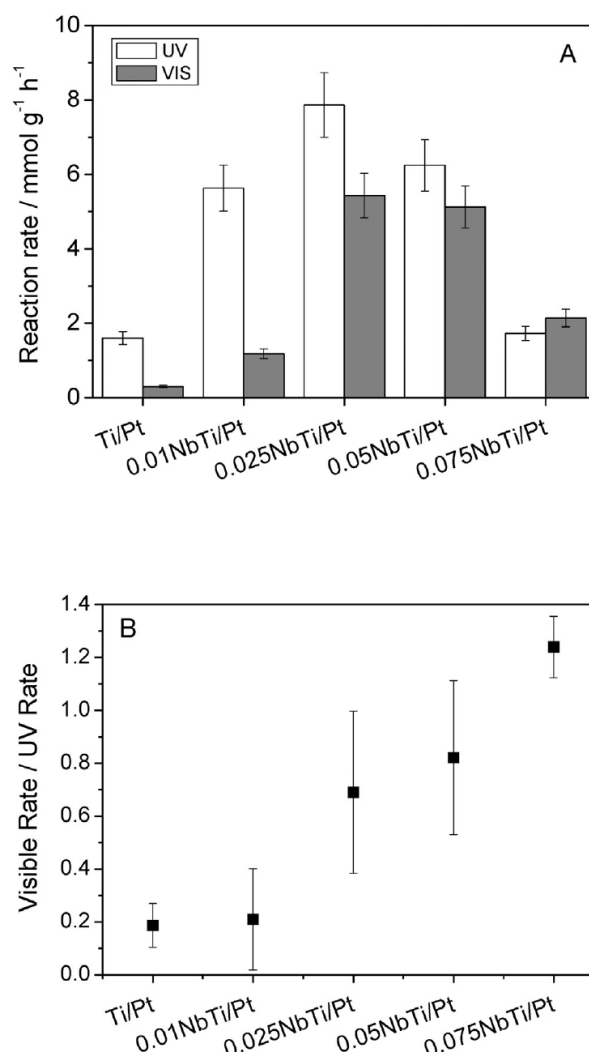


Fig. 8. H₂ photoproduction rate for the (x)NbTi/Pt samples and Ti/Pt reference using a 3:7 CH₃OH:H₂O reaction media/mixture. (A) rate; (B) ratio between UV and visible values.

UV and 2.5% for visible light (Fig. 9). Comparison with literature is relatively difficult. Metal-promoted titania catalysts containing Pt [16,19], Cu [19,20] or Ni [79] which have been previously published in the literature reported UV photonic or apparent rather than (the so called “true”) quantum efficiency values ranging typically from ca. 2 to 10%. A lower number of reports can be found concerning the quantum efficiency for hydrogen production. To our knowledge, the efficiency was reported for Pt-promoted titania-based systems under UV excitation (more exactly in ranges from ca. 300 nm to below 410–420 nm) in three cases. De Lasa and coworkers analyzed several systems and found values of ca. 4.6% and 5.7% for 1 wt.% Pt (the catalyst with noble metal properties more close to ours among the ones tested) at natural pH for, respectively, Degussa P25 and mesostructured (home-made) titania based materials [80,81]. A recent paper also showed a ca. 5.5% for the same loading used here but for a P25 supported sample [62]. Under sunlight-type excitation, we only found a carbon nitride based material displaying quantum efficiencies below 2% [82]. So, the summary of literature reports just presented indicates that the systems here presented are competitive with literature reports.

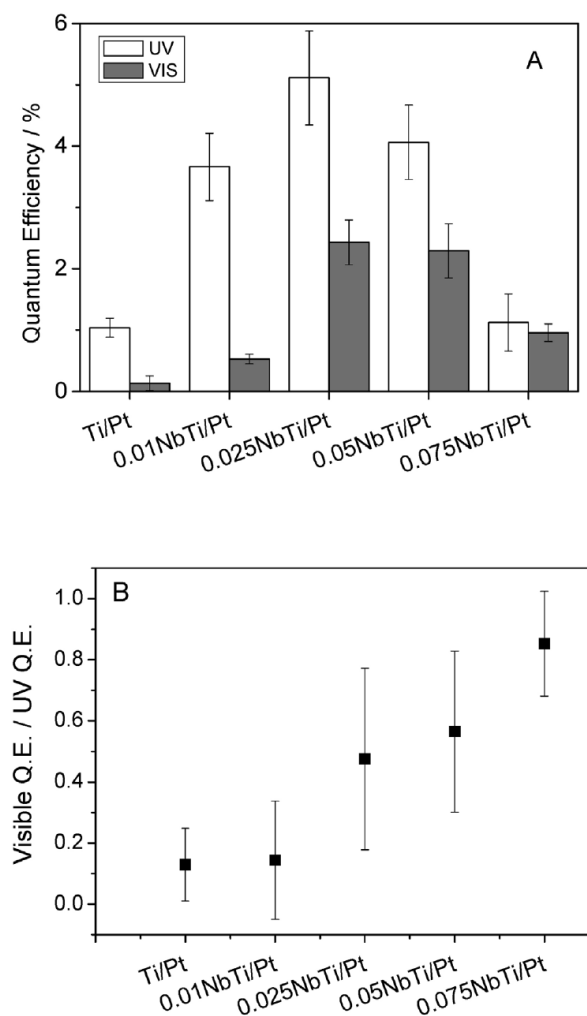


Fig. 9. H₂ photoproduction quantum efficiency for the samples (xNbTi/Pt) and Ti/Pt reference using a 3:7 CH₃OH:H₂O reaction media/mixture. (A) rate; (B) ratio between UV and visible values.

To complete the catalytic characterization, we further analyze the performance of the 0.025NbTi/Pt sample under different reaction conditions differing in the methanol to water ratio, illumination intensity, and photocatalyst concentration. Contour plots illustrating the quantum efficiency results (details of the Box-Behnken design [83] utilized are presented at the supporting information section; “Photocatalytic properties: design of the experiments”) are shown in Fig. 10. Again, UV and visible illuminations were studied, presenting similar trends. The catalytic effect of the CH₃OH:H₂O ratio has been particularly analyzed in the literature [84,85]. In general, optimum activity is obtained in those works with ratios from ca. 2:8 to 5:5. In line with the mentioned literature results, here we observed an optimum for the quantum efficiency at ca. 4:6 ratio, the latter being nearly the same for the UV and visible spectrum regions. Discussing light intensity (which was adjusted using neutral filters), we observed a relatively strong effect of intensity. Representing such dependence in an approximate way with a power of the intensity we observed an average value of the exponent of ca. 0.5. Such value is representative of relatively intense illumination conditions [86]. Finally the sample weight shows optimum values near ca. 0.4 mg mL⁻¹ upon both illu-

mination conditions. Using the factorial design study, we obtained a quantum efficiency maximum value of ca. 6.5% and 3.0% under, respectively, UV and visible light illumination. These values were maintained (within a 4.5% error) in a stability test for 12 h of time on stream.

The ratio between visible and UV light quantum efficiencies along our sample series is presented in panel B of Fig. 9. The factorial design study presented in Fig. 10 for the 0.025NbTi/Pt sample indicates that the conclusions that can be extracted from such (visible vs. UV) comparison essentially hold for all experimental conditions and not only for those presented in Fig. 9. As previously occurring with the ratio of the corresponding reaction rates, we observed an increase of the quantum efficiency ratio as the Nb content of the titania phase grows. So, although there can be some differences in optical absorption by the materials as a function of the Nb content (Fig. S4), they do not alter the trend presented by the reaction rate, which is essentially maintained in the efficiency parameter and thus in an observable normalized per incident, adsorbed photon. Thus, although the optimum found at a 2.5 mol% Nb would likely indicate that recombination losses are important to understand the catalytic behavior of such sample, the Nb induced electronic states responsible for visible light absorption are still active and generate photon-induced chemistry for loadings above that maximum. The increasing improvement in that ratio observed with the Nb content (Fig. 9) is of importance for achieving maximum profit of sunlight. For a AM1.5 solar spectrum standard, the measurement of the efficiency presented in Fig. 9 allows to estimate for sunlight (a similar derivation as above based on reaction rates or apparent quantum efficiencies values is not possible) a maximum quantum efficiency of ca. 3.5%. As mentioned, this is a significantly larger value than those obtained by Pt-promoted carbon nitride materials under sunlight illumination [82].

We explore the influence of the charge recombination issue with the help of photoluminescence studies of the materials under UV (320 nm) and visible (450 nm) excitation. Photoluminescence experiments are presented in Fig. 11. Excitation under UV (320 nm) shows the typical photoluminescence spectra of the reference sample, the anatase bare oxide. Such spectrum is composed in fact by two types of transitions corresponding to the annihilation of conduction band free electrons with trapped holes and valence band free holes with trapped electrons [87,88]. It therefore provides direct information about the recombination processes occurring in the solids after illumination. The transitions are usually called green and red due to the average energy of the transition, ca. 450 nm from the green and above 550 nm for the red. Our samples display rather similar spectra with broad peaks at ca. 425, 480 and 550 nm (Fig. 11). Samples display only marginal differences with the titania-based reference and there is not a consistent trend (with respect to the reference) as a function of the Nb content. The quantum efficiency maximum at 0.025NbTi/Pt points out the fact that Nb influence on recombination is not so critical and that other effects may be responsible of the overall trend presented by the efficiency parameter. The photoluminescence spectra under visible (450 nm) illumination show the typical relatively weak signals associated to defect state(s) de-excitation over a decay curve corresponding to the excitation line [87–89]. Again we did not observe a neat relationship between the effect of Nb on charge recombination and activity, as the optimum, Nb-containing samples display larger intensity in all de-excitation peaks than the bare titania reference. This points out that upon UV and visible light excitation, the effect of Nb on charge recombination would certainly alter the behavior of the bare titania reference but is not determining the quantum efficiency behavior through the sample series shown in Fig. 9.

Note that according to the characterization results, the behavior of the efficiency would not be primarily related to a shadowing effect by accumulation of Nb species at the (active) anatase surface

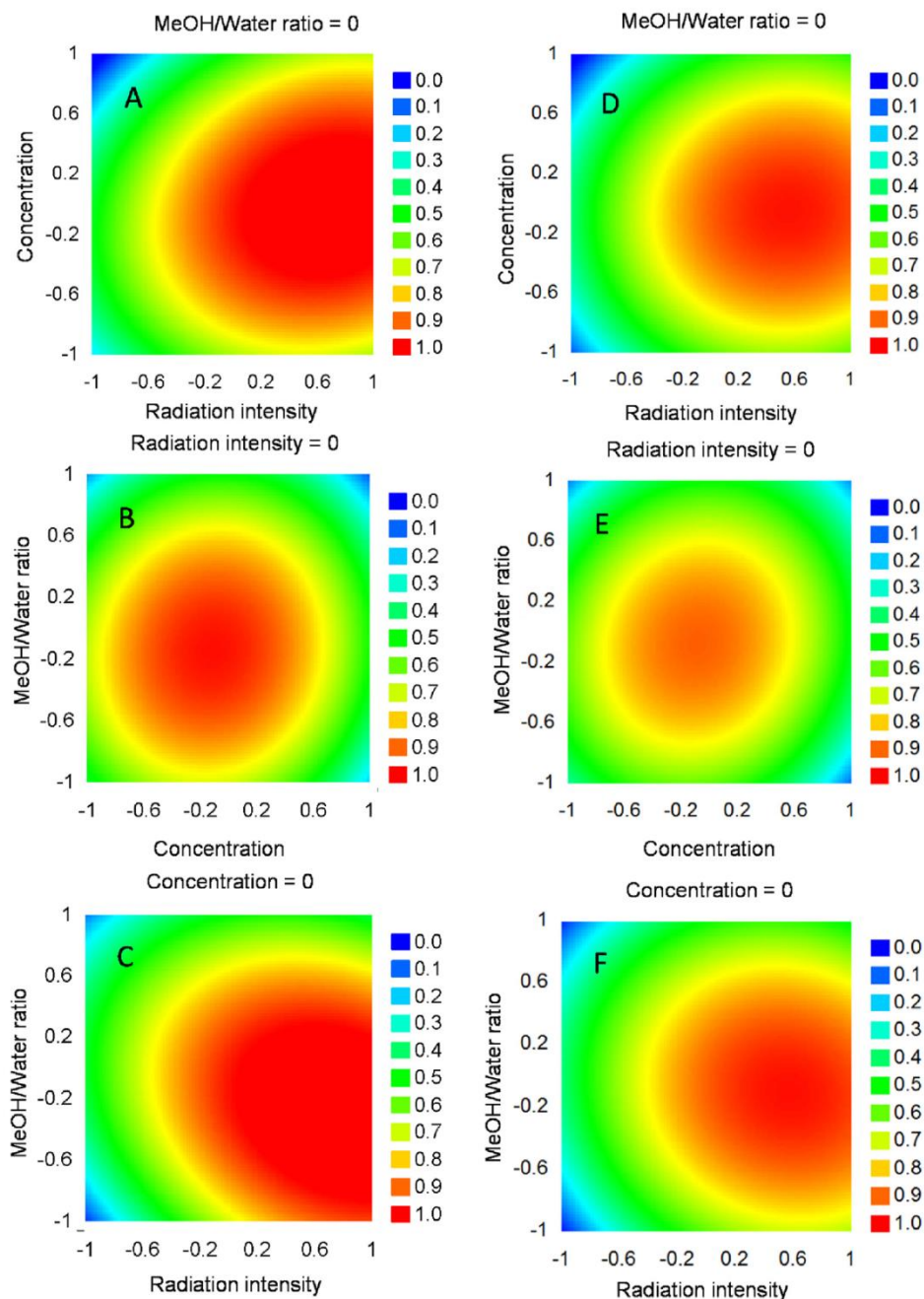


Fig. 10. Countour plots of the 0.025NbTi/Pt liquid phase quantum efficiency as a function of (A,D) radiation intensity and catalyst concentration, (B,E) catalyst concentration and CH₃OH/H₂O molar ratio, and (C,F) radiation intensity and CH₃OH/H₂O molar ratio. (A,B,C) UV illumination; (D,E,F) Visible illumination. The axes values correspond to the relative levels according to the design of experiment presented in supporting information (Fig. S5).

as such cation is at substitutional positions of the structure and presents some tendency to be at the bulk. So, considering such fact and the (relatively limited) Nb atomic content of the samples, we can anticipate a modest effect of a potential shadowing effect in the catalytic performance. Rather than this, we suggest that the presence of Nb at the surface or near surface regions may alter the number or properties of the radical species responsible for the attack to the sacrificial molecule (e.g. holes) or the production of hydrogen (electrons).

To prove that this can be the case, we explore the formation of such radicals at the surface using electron paramagnetic resonance. UV and visible irradiation (using the light sources as in the photochemical reactor) of DMPO-containing sample water suspensions gives rise to a signal presented in Fig. S8 of the supporting information section. Such signal displays a 1:2:2:1 intensity pattern (Fig. S8). Its EPR parameters ($g = 2.0056$, $a_N = 14.9$ G, $a_H = 14.9$ G) are characteristic of DMPO-OH adducts generated by the reaction of the probe molecule and hole-derived OH radicals [90,91]. The

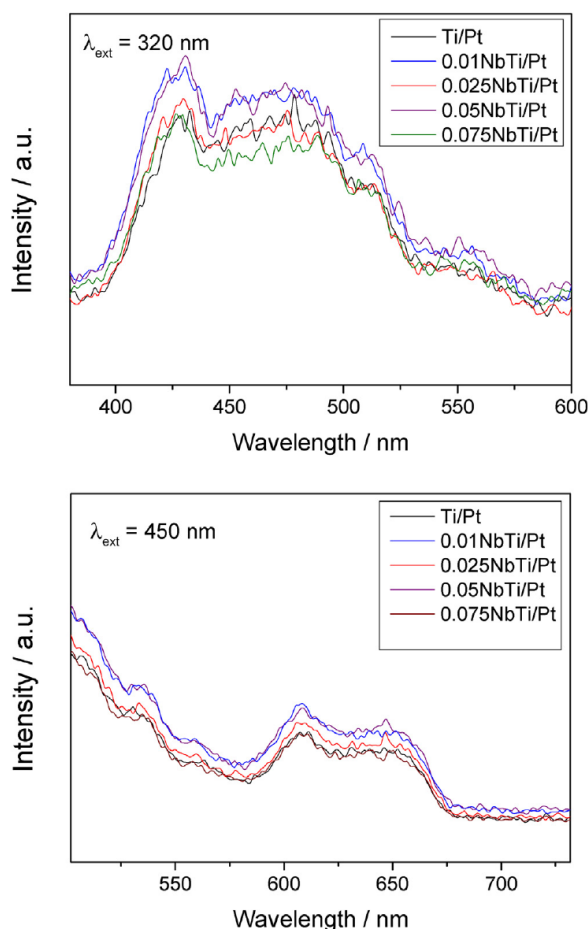


Fig. 11. Photoluminescence spectra of samples (xNbTi/Pt) and Ti/Pt reference under (upper panel) 320 nm and (lower panel) 450 nm excitation.

accumulation of DMPO-OH adducts grows continuously in all cases but such radicals have a limited stability, so that a maximum concentration as a function of irradiation time is always detected (if enough time is scanned). The latter is an effect of multiple additions, within consecutive reactions, of OH radicals to DMPO molecules to yield diamagnetic species [90–92]. Similarly, The experiments carried out using methanol as solvent (see Fig. S8 at the supporting information section) show the formation of the DMPO-OOH adduct created by interaction of the probe molecule and the superoxide radical ($\text{O}_2^{\bullet-}$) formed upon capture of an electron by the O_2 molecules present, which is subsequently protonated. This species has as EPR parameters, $g = 2.0056$, $a_N = 13.1$ G, $a_H = 12.1$ G [93,94]. The OH radical adduct is not observed here, due surely to its efficient capture by the methanol molecules present in high concentration, allowing to observe the OOH adduct which is formed in much lower concentration. This radical species serves here as a fingerprint to get comparative information on the number of electrons that reach the surface of the anatase at the materials in this experiment, although one may assume that most of the electrons will be captured by the metal particles.

The intensity of these two electron paramagnetic resonance (EPR) signals is plotted in Fig. 12 as a function of the irradiation time. As mentioned, to compare catalysts we use the initial rate of formation. The values of this observable are collected in Table 2. A first comment is related to the fact that the formation of hydroxyl-

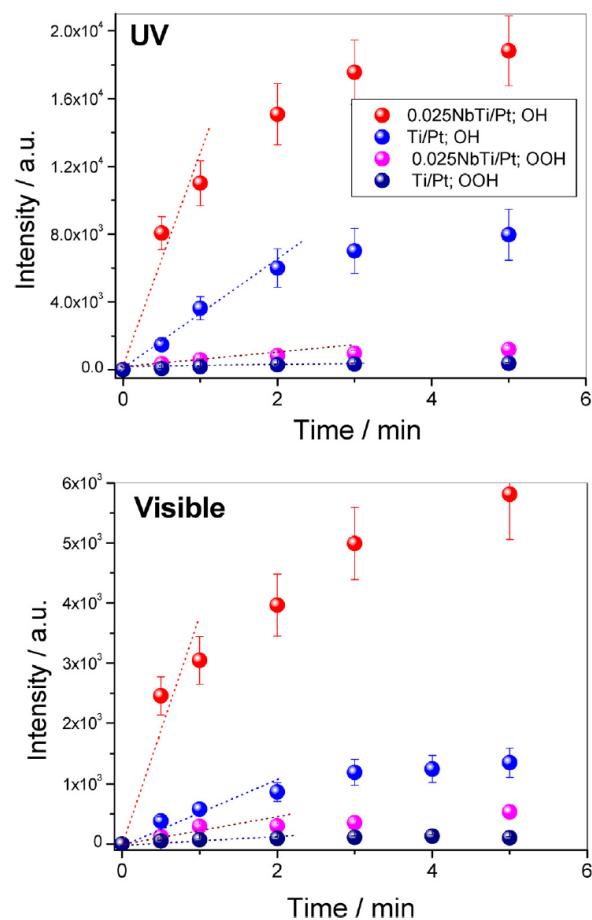


Fig. 12. Evolution of the radical species signal intensity for the experiments presented in Fig. S8 as a function of irradiation time upon UV and visible illumination conditions. Lines correspond to the initial slope for radical formation.

Table 2

Values of initial rates of radical formation (r_{OH^\bullet} and r_{OOH^\bullet}) as measured with EPR.^a

r [Number of spins/min]	OH [•] /UV	OH [•] /Visible	OOH [•] /UV	OOH [•] /Visible
Ti/Pt	3273	548	121	65
0.025NbTi/Pt	12825	3820	488	224

^a Standard error: 18.5%.

type radicals in absence of methanol is always favored if compared with the electron one. The capture of electrons by the metal would lead to EPR silent species (delocalized electrons in the metal, H_2 molecules and/or O_2H_2 depending on the experimental conditions) not accounted for in these experiments. According to the TEM (noble metal size and exposed surface) and photoluminescence (recombination) experiments, the differential (electron trapping) effect of Pt in going from one sample to other is expected to be relatively minor, independently of the excitation wavelength. Thus, with the electron capture experiment we only attempt to measure (in a first approximation) differences between the 0.025NbTi/Pt and the Ti/Pt samples rather than discussing the charge handling of electron related species in each sample.

From the EPR experiments, we note that the hydroxyl radical number follows qualitatively the trends of the activity. The 0.025NbTi/Pt sample shows higher values than the Ti/Pt sample but also presents a higher visible to UV ratio for the generation rate of

hydroxyl-type radicals. Such results strongly suggest that the separation of charge and specific surface properties of catalysts obtained in presence of Nb at the anatase component cooperatively work in order to enhance the number of charge carrier species reaching the catalyst surface and able to transform the sacrificial molecule, rendering hydrogen in the process. In this context, we note that such surface modification by Nb does not modify significantly the chemical product of the alcohol transformation as formic acid was essentially the only product detected with liquid chromatography (selectivity >97%). So, the effect of Nb is focus on opening new surface sites that otherwise transform the sacrificial molecule in an essentially similar way than the Nb-free anatase material.

4. Conclusions

In this work we studied the hydrogen photo-production in platinum supported on Nb-doped anatase under UV and visible light illumination conditions. The photocatalyst samples were characterized with a multitechnique approach to provide evidence that the Pt and the anatase-titania phases display rather similar physico-chemical characteristics among the samples of the series. In fact, the noble metal displays a rather limited primary particle size between 1.0 and 1.5 nm and has a dominant zero-valent state for all samples tested. Nb is shown to be located at the anatase structure for all samples but with some tendency to be at the bulk of the nanoparticles.

The photocatalytic results were analyzed in terms of the quantum efficiency, determined numerically using a model of the reactor system. The presence of Nb of the materials renders photoactive materials under both UV and visible illumination. Nb-containing TiO₂ catalysts overperform the corresponding bare TiO₂ reference, rendering a maximum for a loading of 2.5 mol% of Nb. This maximum displays a quantum efficiency of ca. 6.5 and 3.0% for, respectively, UV and visible illumination conditions. The combination of photoluminescence spectroscopy and electron paramagnetic resonance was used to elucidate the physico-chemical roots of the behavior of the samples. From such study we propose that Nb opens new active sites at the anatase surface which chemically transform the sacrificial molecule in a similar way than the bare anatase surface. Thus, the enhanced efficiency is not directly related to the effect of Nb on charge recombination but would depend critically on the modification of the surface to promote the transformation of the sacrificial molecule.

Acknowledgements

We are thankful to MINECO (Spain) for supporting the work carried out through ENE2013-46624-C4-1-R and ENE2016-77798-C4-1-R grants. Dr. U. Caudillo-Flores and Prof. I. Rodríguez-Ramos are thanked for allowing access to liquid chromatography.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.022>.

References

- [1] N. Vecirolu, F. Barbir, *Int. J. Hydrog. Energy* 17 (1992) 391–404.
- [2] X. Chen, S.S. Chen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [3] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655–2661.
- [4] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614.
- [5] K. Villa, X. Doménech, S. Malato, M.I. Maldonado, J. Peral, *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 12718–12724.
- [6] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043.
- [7] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2485–2534.
- [8] T. Kawan, T. Sakata, *Nature* 286 (1980) 474–476.
- [9] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energ. Fuels* 11 (2005) 1143–1147.
- [10] Y.X. Li, Y.Z. Me, S.Q. Peng, G.X. Lu, S.B. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318.
- [11] A. Pastora, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.
- [12] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.C.Y. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [13] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, W. Wang, Z. Mao, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 1112–1117.
- [14] M. Bouker, *Catal. Lett.* 142 (2012) 923–929.
- [15] Y. Ma, Q. Xu, X. Zong, D. Wang, G. Wu, X. Wang, C. Li, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6345–6351.
- [16] E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, C. Rodríguez López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, *Int. J. Hydr. Energy* 38 (2013) 11737–11748.
- [17] D. Slament, V. Tristandidi, M. Ibadurrahman, *Energ. Res.* 37 (2013) 1372–1381.
- [18] G.N. Nomikos, P. Panagiotopoulos, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 146 (2014) 249–257.
- [19] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B* 163 (2015) 214–222.
- [20] S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. Colón, *Appl. Catal. B* 179 (2015) 468–478.
- [21] Y.-J. Yuan, J.-R. Tu, Z.-J. Ye, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, *Appl. Catal. B* 188 (2016) 13–22.
- [22] Z. Chen, X. Jian, C. Zhu, C. Shi, *Appl. Catal. B* 199 (2016) 241–251.
- [23] Q. Hu, J. Huan, G. Li, J. Chen, Z. Zhang, Z. Deng, Y. Jiang, W. Guo, Y. Cao, *Appl. Surf. Sci.* 369 (2016) 201–206.
- [24] M. Zhang, R. Sun, Y. Li, Q. Shi, L. Xie, J. Chen, X. Xu, H. Shi, W. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 10746–10756.
- [25] J.G. Highfield, M.H. Chen, P.T. Nguyen, Z. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991–1002.
- [26] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [27] T.A. Kandiel, I. Ivanova, D.W. Bahnemann, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1420–1426.
- [28] A. Naldom, M.D. Ángelo, M. Altomare, M. Morelli, R. Scott, F. Morazzoni, E. Selli, V. Del Santo, *Appl. Catal. B* 130–131 (2013) 239–248.
- [29] G. Colón, *Appl. Catal. A* 518 (2016) 48–59.
- [30] L.R. Sheppard, T. Bak, J. Nowotny, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22447–22454.
- [31] W. Li, T. Bak, A. Atanacio, J. Nowotny, *Appl. Catal. B* 198 (2016) 243–253.
- [32] A. Mattson, M. Leideburg, K. Larsson, G. Westin, L. Osterlund, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1210.
- [33] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *J. Catal.* 254 (2008) 272–284.
- [34] A. Kubacka, G. Colón, M. Fernández-García, *Catal. Today* 143 (2009) 286–292.
- [35] J. Wang, X. Zhang, C. Wang, B. Xia, Y. Liou, *Solid State Sci.* 14 (2012) 139–144.
- [36] H. Zand, M.H. Ang, M.O. Tade, *Int. J. Photoener.* (2012) 548158.
- [37] L. Kong, C. Wang, H. Zheng, X. Zhang, Y. Liu, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 16623–16632.
- [38] Y. Kou, J. Yang, B. Lee, S. Fu, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 105–111.
- [39] S.G. Ghugal, S.S. Umare, R. Sasikala, *Mater. Res. Bull.* 61 (2015) 298–305.
- [40] W.-J. Ong, L.-L. Tang, S.-P. Chai, S.-T. Yong, A.R. Mohamed, *ChemSusChem* 7 (2014) 690–719.
- [41] D. Wang, T. Hisatomi, T. Takata, C. Pan, M. Katayama, J. Kubota, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11252–11256.
- [42] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163–171.
- [43] Y. Li, G. Lu, S. Li, *Appl. Catal. A* 214 (2001) 179–185.
- [44] S. Yin, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A* 169 (2005) 89–94.
- [45] W.T. Teoh, L. Madler, R. Amal, *J. Catal.* 251 (2007) 271–280.
- [46] C.-H. Lin, J.-H. Chao, C.-H. Liu, J.-C. Chang, F.-C. Wang, *Langmuir* 24 (2008) 9907–9915.
- [47] J.S. Jang, S.H. Choi, H.G. Kim, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17200–17205.
- [48] M. Alam Kahn, M. Shaherr Akhtar, S.I. Woo, O.-B. Yang, *Catal. Comm.* 10 (2008) 1–5.
- [49] H. Wang, Z. Wu, Y. Liu, Y. Wang, *Chemosphere* 74 (2009) 773–778.
- [50] T. Sreethawong, C. Junbua, S. Chavadej, *J. Power Sourc.* 190 (2009) 513–524.
- [51] Y. Jianguo, Q. Lifang, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 13118–13125.
- [52] J. Liu, G. Liu, M. Li, L. Jiang, Y. Song, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1503–1506.
- [53] S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B* 144 (2014) 775–782.
- [54] Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, T. Ina, H. Idriss, G.N. Watterhose, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367.
- [55] Y.H. Li, C. Peng, S. Yuang, H.F. Wang, H.G. Yang, *J. Catal.* 330 (2015) 120–128.
- [56] Z. Jiang, Z.Y. Zhang, W. Shangguan, M.A. Isaacs, L.J. Durnell, C.M.A. Parlett, A.F. Lee, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 81–88.
- [57] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014.
- [58] R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3095–3109.
- [59] H.I. Lasa, B. Serrano, M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, 2005, 2017, pp. 63–96 (Chpt 4).
- [60] J. Marugán, R. van Grieken, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2008) 48–60.
- [61] M. Salaices, B. Serrano, H.I. de Lasa, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3–15.
- [62] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169.
- [63] G.K. Williamson, W.H. May, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–29.
- [64] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457.

- [65] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4105.
- [66] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714.
- [67] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [68] R. Siegel, J.R. Howell, *Thermal Radiation Heat Transfer*, fourth ed., Hemisphere Publishing Corp., Bristol, PA, 2002.
- [69] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20043–20050.
- [70] R.L. Romero, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3095–3109.
- [71] C.S. Zalazar, M.D. Lambas, C.A. Martin, R.J. Brandi, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *J. Chem Eng.* (2005) 67–81.
- [72] J.J. Duderstadt, W.R. Martin, *Transport Theory*, Wiley, New York, 1979.
- [73] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, in: G.E. Muilenber (Ed.), *Handbook of X-ray Photoemission Spectra*, Perkin-Elmer, Minnesota, 1976.
- [74] E.L. Lee, E.I. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14410–14425.
- [75] A. Atanacio, T. Bak, J. Nowotny, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 11174–11185.
- [76] A.A.S. Karakoti, J.E.S. King, A. Vincet, S. Seal, *Appl. Catal. A* 388 (2010) 262–271.
- [77] Z. Wei, E. Kowalska, K. Wang, C. Colbeau-Justin, B. Ohtani, *Catal. Today* 280 (2017) 29–36.
- [78] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García, *ACS Catal.* 4 (2014) 4277–4288.
- [79] A.L. Luna, E. Novosetheva, E. Loran, B. Othani, M. Avaluzuela, H. Renita, J.C. Colbaeu-Justin, *Appl. Catal. B* 191 (2016) 18–28.
- [80] S. Escobedo Salas, B. Serrano Rosales, H. de Lasa, *Appl. Catal. B* 140–141 (2013) 523–536.
- [81] J.F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano Rosales, P.J. Valadés-Pelayo, S. Escobedo, H. de Lasa, *Appl. Catal. B* 211 (2017) 337–348, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.029>.
- [82] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, *Science* 347 (2015) 970–974.
- [83] G. Box, D. Behnken, Some new three level designs for the study of quantitative variables, *Technometrics* 2 (1960) 455–475.
- [84] E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, D.E. Santiago, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, *J. Photochem. Photobiol. A* 312 (2015) 45–54.
- [85] G. Wua, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, G. Wu, *Int. J. Hydr. Energy* 33 (2008) 3841–3848.
- [86] R.J. Brandi, G. Rintoul, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Catal. Today* 76 (2002) 161–166.
- [87] T. Tachikawa, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8485–8494.
- [88] C.C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, Z. Bose, J.L. McHale, *ACS Applied Mater. Interf.* 3 (2011) 228–235.
- [89] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2006–2015.
- [90] M.A. Grela, M.E.J. Coronel, A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16940–16948.
- [91] E.G. Janzen, N. Sankuraty, Y. Kotake, *J. Magn. Reson.* 111 (1996) 254–263.
- [92] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Ferrer, M. Fernández-García, *Appl. Catal. B* 140–141 (2013) 680–690.
- [93] Q. Chen, H. Shi, W. Shi, Y. Xu, D. Wu, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1213–1220.
- [94] W. He, H. Jia, W.G. Wamer, Z. Zheng, P. Li, J.H. Callahan, J.-J. Jin, *J. Catal.* (2014) 97–105.

UV and Visible Hydrogen photo-production using Pt promoted Nb-doped TiO₂ photo-catalysts: Interpreting Quantum Efficiency

Olga Fontelles-Carceller,¹ Mario J. Muñoz-Batista,¹ José Carlos Conesa,¹ Marcos Fernández-García^{1,} Anna Kubacka^{1,*}*

² Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. CSIC. C/ Marie Curie, 2. 28049 Madrid, Spain

1.- Nomenclature used in the main manuscript

e^a : local volumetric rate of photon absorption (Einstein cm⁻³ s⁻¹)

x: x coordinate (cm)

y: y coordinate (cm)

z: z coordinate (cm)

A: area of the spatial cell parallel to the cylindrical axe (cm²)

B: area of the spatial cell perpendicular to the cylindrical axe (cm²)

I: specific radiation intensity (Einstein cm⁻² s⁻¹ sr⁻¹)

V: Volume (cm³)

W: weight of direction cosines (dimensionless)

g: asymmetry factor of the Henyey–Greentein's phase function (dimensionless)

p: phase function (dimensionless)

q: local net radiation flux (Einstein cm⁻² s⁻¹)

r: radial coordinate (cm)

Greek Letters

β^* : specific extinction coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

κ^* : specific absorption coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

σ^* : specific scattering coefficient ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

μ : direction cosine (dimensionless)

Ω : Solid angle (sr)

$\underline{\Omega}$: unit vector in the direction of radiation propagation

β : volumetric extinction coefficient (cm^{-1})

η : direction cosine (dimensionless)

κ : volumetric absorption coefficient (cm^{-1})

λ : wavelength (nm)

ν : effective area for angular fluxes (dimensionless)

σ : volumetric scattering coefficient (cm^{-1})

ω : optical albedo (dimensionless)

Subscripts

λ : denotes wavelength dependence

Special Symbols

$\underline{*}$: denotes vector

$\langle * \rangle$: average value over a defined space

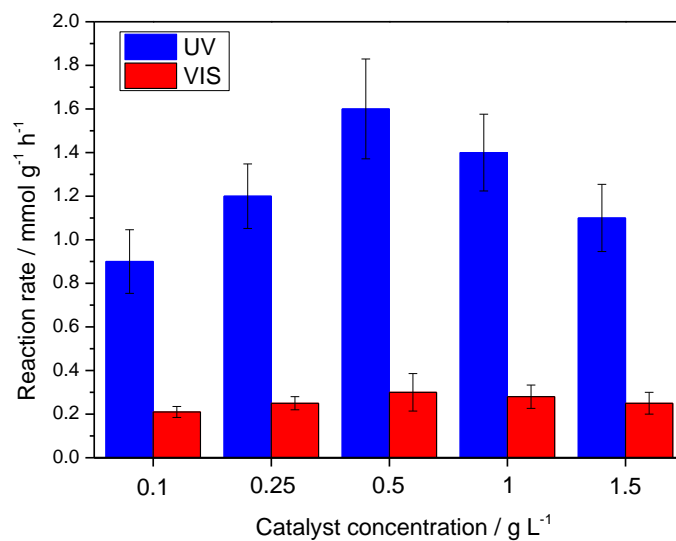
2.- Preliminary reaction Test

Figure S1. Hydrogen production rate upon UV and Visible illumination of the Ti/Pt catalysts at different concentrations.

3.- Calculation of the Quantum Efficiency

Modelling scheme for light-matter interaction in optical and photocatalytic measurements

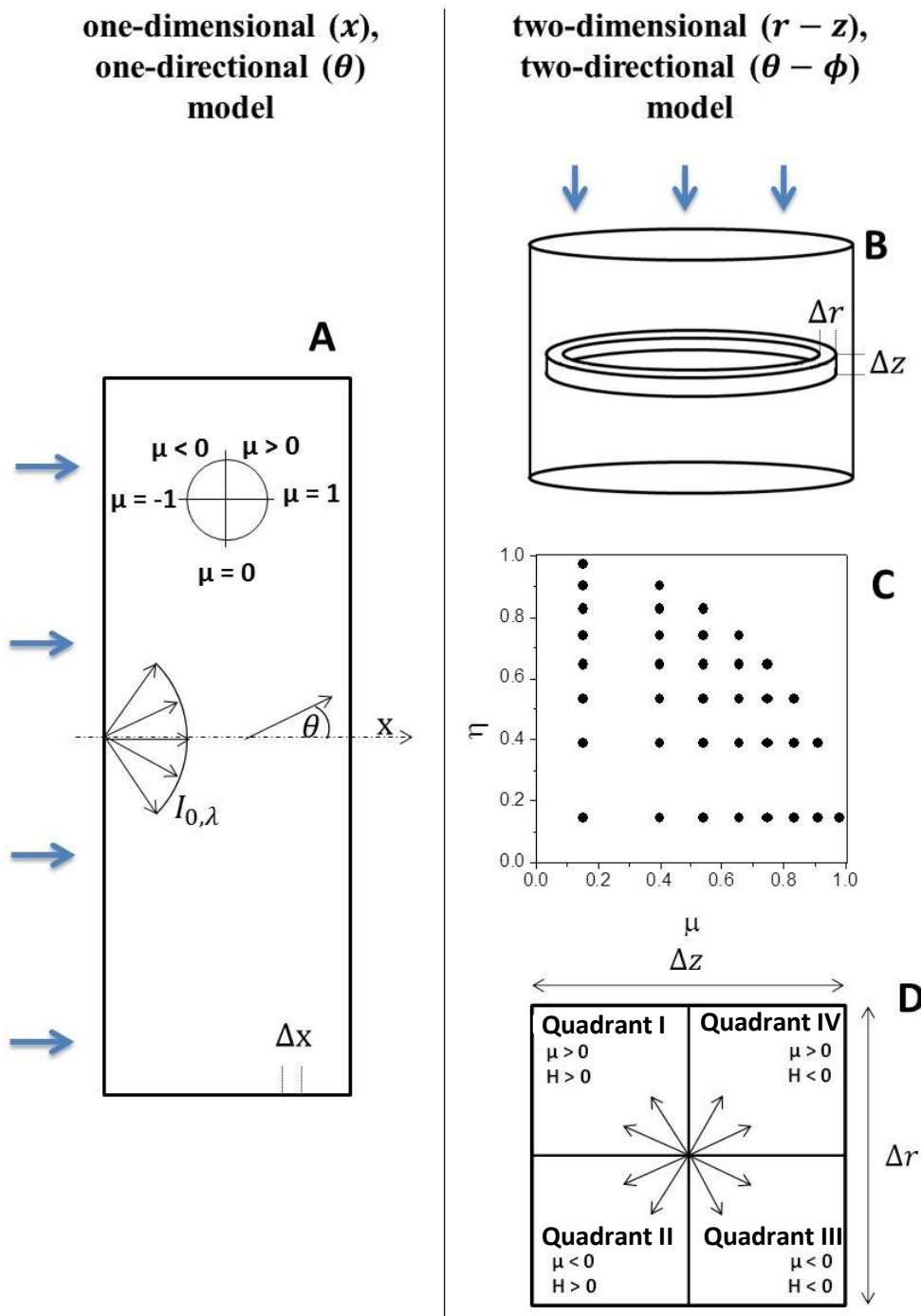


Figure S2. Schematic representation for the one-dimensional, one-directional radiation Model used for the spectrophotometer cell (A) and the two-dimensional, two-directional radiation Model used for the liquid phase photoreactor (B-D). (B) Representation of the r and z spatial mesh discretization of the photoreactor, (C) Directional mesh for the Quadrant I and (D)

representation of quadrants of directions as a function of the direction cosines (μ , η) respect to r and z axis in a cross section of the spatial cell.

Optical properties of the samples

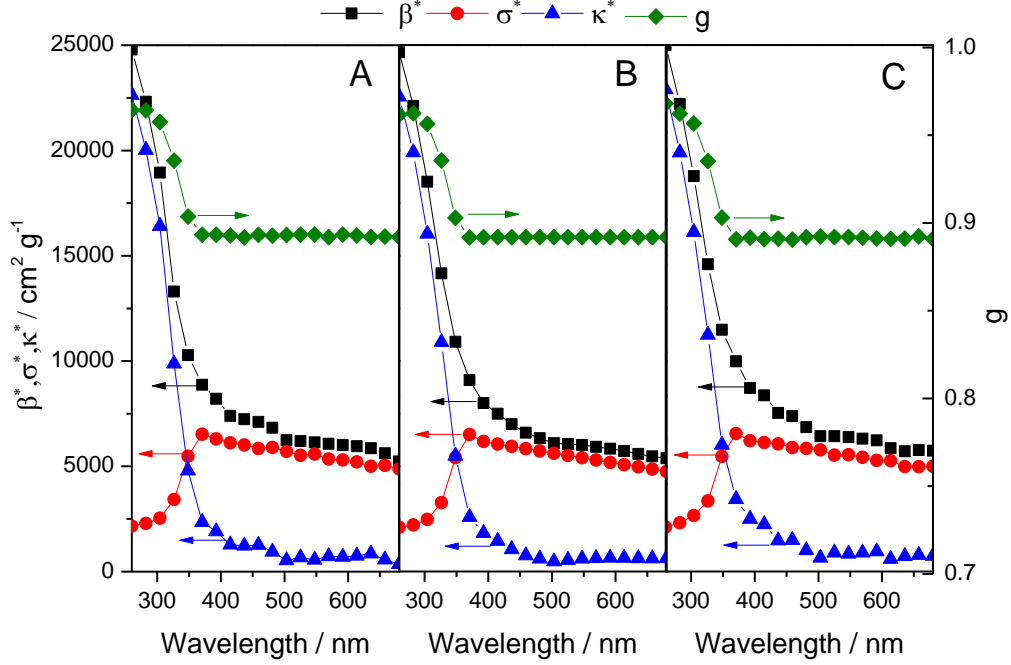


Figure S3. Optical properties of the photocatalyst suspension in the ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$) medium for (A) Ti/Pt, (B) 0.025NbTi/Pt, (C) 0.075NbTi/Pt.

Details of the numerical procedure for $I_{\lambda,\Omega}$ calculation

Constants and variables non defined in the main text and used in equation 5 of the main text are:

$$D = |\mu_m|(A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) + 2|\eta_m|B_{i,j} + (A_{i+1/2,j} - A_{i-1/2,j}) \cdot (v_{m+1/2} + v_{m-1/2})W_m^{-1} + \kappa_\lambda V_{i,j} + \sigma_\lambda V_{i,j} \quad \text{S1}$$

$$A_{i+1/2,j} = 2\pi r_{i+1/2} \Delta z_j \quad \text{S2}$$

$$B_{i,j+1/2} = 2\pi \left(\frac{(r_{i+1/2} + r_{i-1/2})}{2} \right) \Delta r_i \quad \text{S3}$$

$$V_{i,j} = 2\pi \left(\frac{(r_{i+1/2} + r_{i-1/2})}{2} \right) \Delta z_j \Delta r_i \quad \text{S4}$$

The computational calculation at each quadrant of Figure S1D begins from the corner of the spatial mesh in which two of the four boundary conditions can be applied. In our case the four

boundary conditions are: i) known inlet radiation for quadrants I and II at $z=0$; ii) null reflection in the inner reactor wall surfaces (see Figures 1 and S1). The directional mesh at each spatial cell is always calculated in ascending m values, selecting as $m=1$ the angular direction parallel to the r - z plane in which $I_{m-1/2}^{i,j}$ is approximated to zero (i). With this extra condition and equation S5 the recursive equation 5 (main text) can be applied to the cell closer to the boundary conditions and so forth.

$$v_{m+1/2} - v_{m-1/2} = -\mu_m W_m \quad \text{S5}$$

For each quadrant, the complete set of 6 intensities required for each spatial mesh cell is obtained by applying equations S6-S8.

For the spatial mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i-1/2,j} + I_m^{i+1/2,j})}{2} \quad \text{S6}$$

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_m^{i,j-1/2} + I_m^{i,j+1/2})}{2} \quad \text{S7}$$

And for the directional mesh:

$$I_m^{i,j} = \frac{(I_{m-1/2}^{i,j} + I_{m+1/2}^{i,j})}{2} \quad \text{S8}$$

These equations consider linear intensity profiles inside each spatial mesh cell (an approximation which has increasing accuracy as the finite, delta r and z elements go to zero).

4.- XPS results

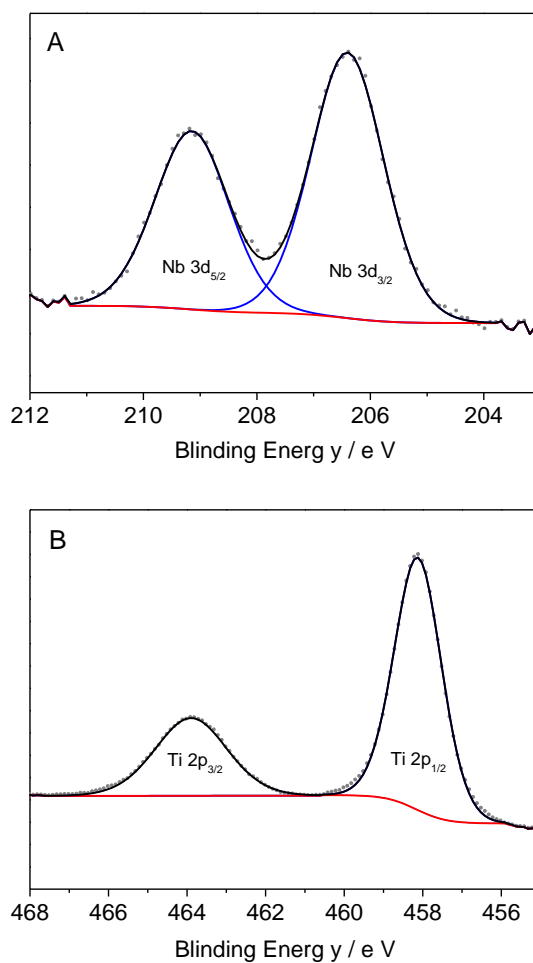


Figure S4. Representative fitting results for the (A) Nb 3d and (B) Ti 2p XPS peaks for the 0.025NbTi/Pt sample.

Table S2. XPS binding energies of the Ti2p, Nb 3d, O 1s peaks and Nb/Ti ratio.^a

Sample	Binding energy (eV)				Nb/Ti
	Nb 3d _{5/2}	Nb 3d _{3/2}	Ti2p _{3/2}	O1s	
0.01NbTi/Pt	209.3	206.6	458.2	529.7	0.01
0.025NbTi/P	209.2	206.5	458.2	529.5	0.03
0.05NbTi/P	209.2	206.5	458.2	529.6	0.04
0.075NbTi/P	209.4	206.6	458.3	529.8	0.06 ₅

a) Average Standard error: binding energy; 0.01 eV; ratios; 8.5 %.

5.- Raman results

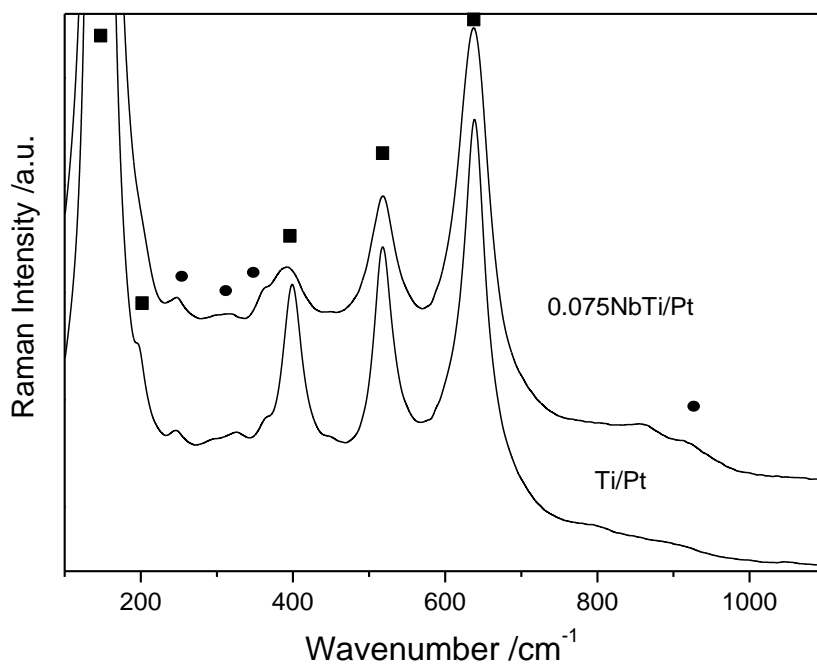
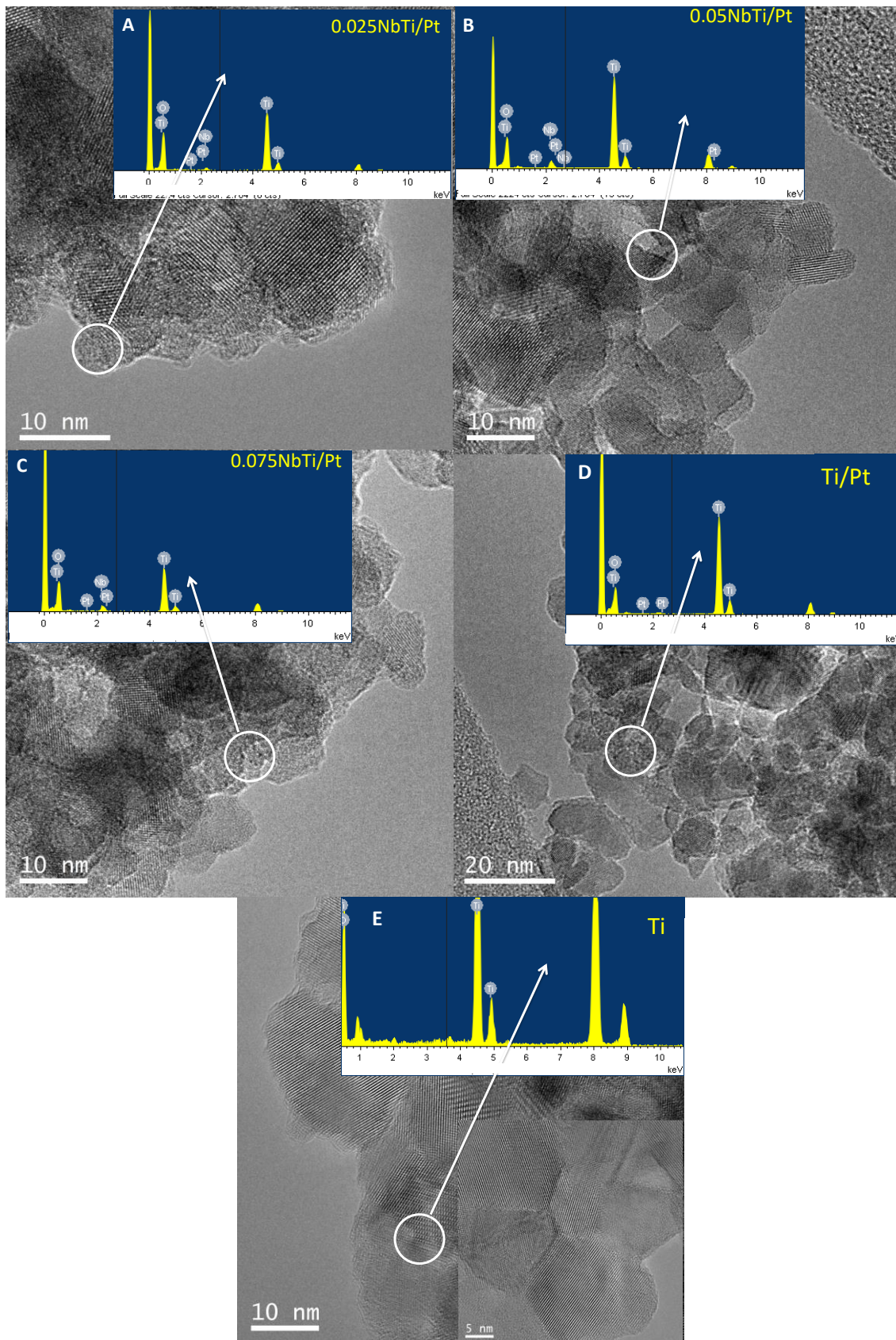


Figure S5. Raman spectra of selected samples. Anatase and brookite modes (assigned following ref.ii) are marked, respectively with a square or a circle.

6.- TEM / XEDS results



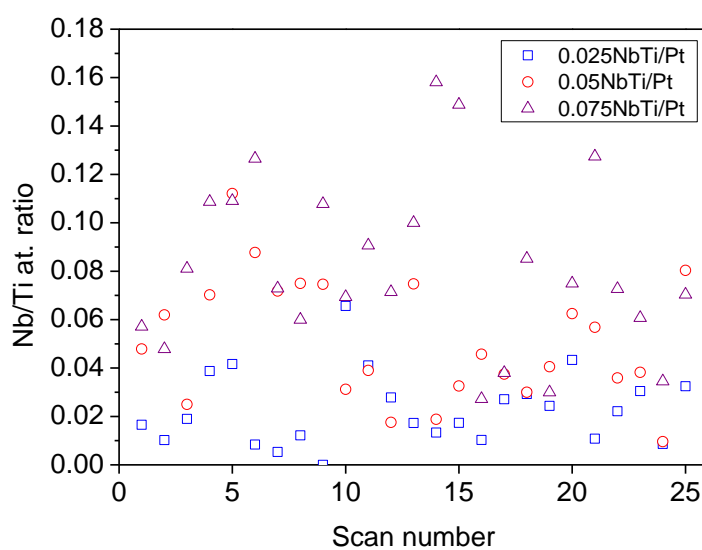


Fig. S6. XEDS example spectra for (A) 0.025NbTi/Pt, (B) 0.05NbTi/Pt, (C) 0.075NbTi/Pt, (D) Ti/Pt, and (E) Ti. The XEDS charts are presented over the micrographs where they were taken. Bottom plot displays XEDS analysis plot of the Nb/Ti atomic ratio at several positions in the samples.

7.- Photocatalytic Properties: Design of experiments

Experiments were performed with different catalyst concentrations (C), Methanol/Water ratio and irradiation levels (IL), using 3 levels for each factor according to Box–Behnken design (iii). The schematic representation of the analysis is presented in Figure S7.

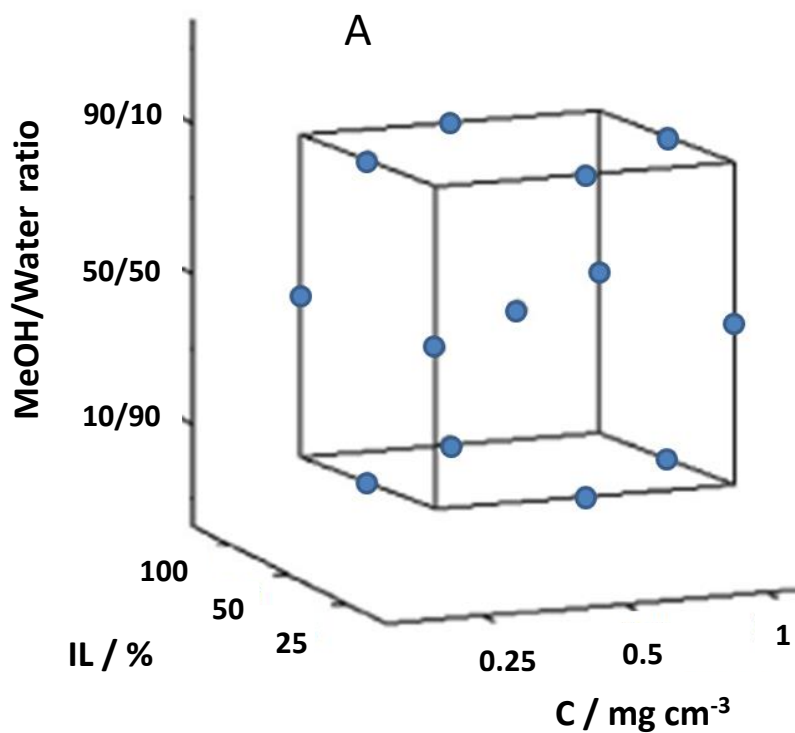


Figure S7. Box-Behnken design for the three factors used in response experiments.

8.- Electron paramagnetic resonance: measurement of radical species

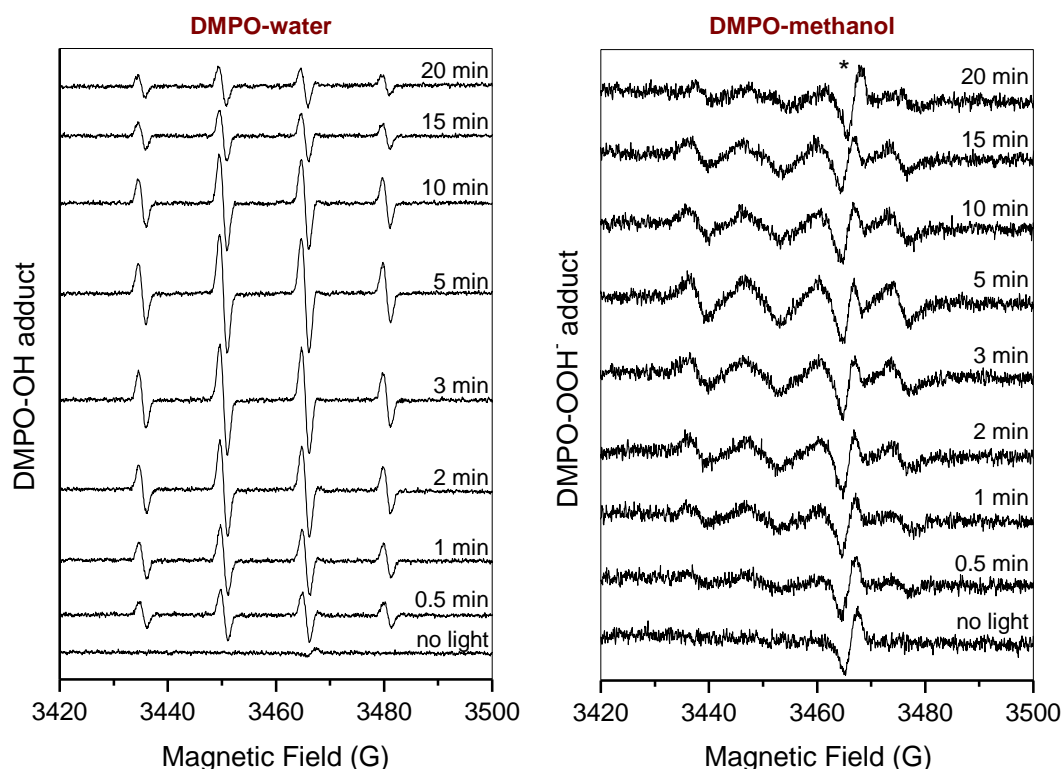


Figure S8. EPR spectra under UV obtained after different time contact in presence of the 0.025NbTi/Pt material dispersed in water or methanol. The asterisk marks the cavity signal.

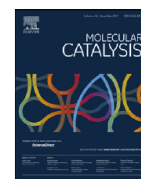
References

- i. J. Marugán, R. van Grieken, A. E. Cassano, O. M. Alfano, *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2008) 48–60
- ii. T. Beuvier, M. Richard-Plonet, L. Bohen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 13703-13706.
- iii. G. Box, D. Behnken, "Some new three level designs for the study of quantitative variables", *Technometrics*, Volume 2, pages 455–475, 1960.



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mcat

H₂ photo-production from methanol, ethanol and 2-propanol: Pt-(Nb)TiO₂ performance under UV and visible light

Olga Fontelles-Carceller, Mario J. Muñoz-Batista, José Carlos Conesa, Anna Kubacka*, Marcos Fernández-García*

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 November 2017

Received in revised form

15 December 2017

Accepted 16 December 2017

Keywords:

Anatase

Doping

Quantum efficiency and yield

Selectivity

Rate

ABSTRACT

In this work we analyzed the photo-production of hydrogen using titania-based systems able to profit from UV and visible light photons. For this purpose, we prepared Niobium-doped titania and a titania reference by a microemulsion method, subjected these oxide precursors to calcination and subsequently introduced Pt as co-catalyst by a chemical reduction method. These materials were characterized in terms of the structural and morphological properties of the oxide and metal phases. Using these materials, we measured the reaction rate and quantum efficiency of the hydrogen photo-production using methanol, ethanol, and 2-propanol as sacrificial agents. Significant activity enhancement was observed in the Niobium-doped material with respect to the titania reference material. The study focuses on interpreting the differences presented (between the two samples) among the three alcohols in the hydrogen yield and provides a physico-chemical study to understand the roots of the activity. Such study was mainly based on the analysis of the reaction mechanism using in-situ infrared spectroscopy together with the analysis of the energetics of the reaction taking into account the fate of the sacrificial alcohol during reaction.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen appears as an energy vector potentially important for a future where greener and more sustainable chemical processes are required. This is due to the fact that the molecule is ideal to store energy (ca. 3 times more than conventional natural gas per unit volume) and does not generate toxic or dangerous molecules during its chemical transformation to release energy [1]. Production of hydrogen through photocatalysis using light and particularly sunlight and bio-derived molecules such as alcohols can provide a sustainable and attractive path with neutral carbon emissions, leading to a greener future [2–9].

Titania corresponds to the most utilized material in photocatalysis due to its inherent properties related to a modest cost, limited toxicity and outstanding chemical properties under illumination. However, its use is limited to the UV electromagnetic region due to its wide band gap, always above 3.0 eV. The use of sunlight requires, in a first approximation, the efficient handling of photons corre-

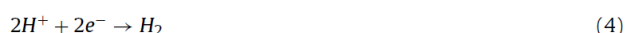
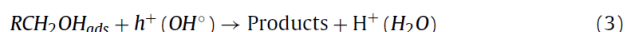
sponding to the visible light region [1–8]. In the context of the photocatalytic production of hydrogen, the use of visible photons without compromising UV performance has been achieved by a number of methods. A successful one is the doping of the anatase material with specific cations such as B, Fe, Nb, Ce and others. Using Pt or noble metals as co-catalyst, the above mentioned doped titania samples displayed significant activity in the reforming of alcohols under UV and/or visible illumination [10–16].

Several bio-alcohols have been tested in the literature as sacrificial agents in the photo-production of hydrogen highlighting the importance of several experimental variables in order to maximize the production of hydrogen. Among them we can highlight the co-catalyst chemical nature and physico-chemical properties, charge carrier handling by the metal-support system, alcohol:water ratio, or the light wavelength and intensity [17–33]. Methanol is the simplest molecule from the structural and chemical points of view and probably the molecule receiving most attention due to the relatively high hydrogen production rates commonly observed [14,15,34–37]. Irrespective of the alcohol chemical nature, the studies show that hydrogen molecules are essentially produced stoichiometrically from the alcohol, although the hydrogen atoms are exchanged through scrambling with the corresponding atoms of water molecules of the media during the production process of

* Corresponding authors.

E-mail addresses: ak@icp.csic.es (A. Kubacka), m.fernandez@icp.csic.es, mfg@icp.csic.es (M. Fernández-García).

the hydrogen molecule [36,38]. A schematic representation of the reactions that summarizes the most important chemical steps is as follows:



In brief, light absorption triggers the creation of electron and holes (Eq. (1)). These charge carriers reach the surface and produce several chemical species (Eqs. (2)–(4)). In the case of the alcohol reforming, holes or hole-related species such as hydroxyls are responsible of the attack (or oxidation) of the alcohol (Eq. (3)) while electrons are consumed in the production of hydrogen (Eq. (4)) [2–4]. A point usually dismissed in the literature is connected with the carbon-containing molecules produced in step 3. Hydrogen production depends critically on this issue or more specifically on the hydrogen remaining on the carbon-containing products due to the already mentioned stoichiometric relationship essentially holding between hydrogen production and hydrogen content of the sacrificial molecules [36,38].

Analysis of catalytic performance concerning the study of several alcohols as sacrificial agents has been presented for noble-metal promoted titania materials [25,39–41]. Alcohols having at least one hydrogen atom bonded to the (carbon) alpha position render higher reaction rates. Progress in understanding the differences in hydrogen production rates as a function of the alcohol nature showed the importance of alcohol polarity and the exponential of the alcohol potential oxidation in controlling the rate of hydrogen production [40,41]. However the understating of the physico-chemical interpretation of photo-activity in terms of alcohol chemical nature has not considered the chemical variable concerning the critical role that the different chemical products generated as a function of the alcohol chemical nature must have in hydrogen production. This point is obviously related to the chemical properties of the active centers transforming the alcohol sacrificial molecules.

In this contribution we study the hydrogen photo-production using several alcohols as sacrificial molecules and taking into account the use of UV and visible light illumination in order to progress in creating systems able to profit from sunlight. For this task we carried out a study using methanol, ethanol and 2-propanol and measured the reaction rates as well as the true quantum efficiency. Although all these molecules have hydrogen in alpha positions (to the hydroxyl moiety), significant differences in hydrogen photo-production rate are expected. We utilized titania and, more importantly, Niobium-doped titania as supports of the Pt-based catalysts in order to achieve high activity under both UV and visible illumination [14,15]. This work provides an interpretation of catalytic output concerning activity and selectivity of the alcohol photo-reforming reaction through an in-situ infrared analysis of the alcohol activation together with a thermodynamic analysis of the energy of the process and its connection with the hydrogen production rate.

2. Experimental

2.1. Preparation and characterization of catalysts

Materials were prepared using a microemulsion method by addition of Titanium tetraisopropoxide to an inverse emulsion containing either an aqueous solution of hydrated Niobium nitrate (Sigma) or just water dispersed in *n*-heptane, using Triton X-100 (Aldrich) as surfactant and hexanol as cosurfactant. Total

cation content of the aqueous solution is 0.5 M. Water/(Ti+Nb) and water/surfactant molar ratios were, respectively, 111 and 18 for all samples. The resulting mixture was stirred for 24 h, centrifuged, decanted, rinsed with methanol and dried at 300 K for 6 h. Following the microemulsion preparation method, the amorphous powders were calcined under air for 2 h at 723 K. The co-catalyst was introduced subsequently by a chemical deposition method using a H_2PtCl_6 (Aldrich) solution. First, the calcined powder was suspended by stirring in a deionized water solution for 30 min. After that, the proper quantity of H_2PtCl_6 was added to the solution (to get a 0.5 wt.% of Pt on metal basis) and kept under stirring 5 min more. The reduction was carried out using a NaBH_4 (Aldrich) aqueous solution (Pt/ NaBH_4 molar ratio 1/5). The final solid was rinsed with deionized water, collected by centrifugation and dried at 353 K. Samples are named Ti (Pt- TiO_2 reference system) and Nb (Pt-Nb doped- TiO_2). Niobium (when present) and Platinum content of the solids were measured with total reflection x-ray fluorescence (Bruker – S2 PicoFox TXRF Spectrometer) rendering values equal to 0.5 wt% for Pt in both catalysts and 2.5 mol% (cationic basis as $\text{Nb}_{0.025}\text{Ti}_{0.0975}\text{O}_x$) for the Nb sample within an error below 2.1 and 1.5% for, respectively, Niobium and Platinum components.

XRD profiles of the samples were obtained using a polycrystal XiPert Pro PANalytical diffractometer using Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation with a 0.02° step. Crystallite sizes reported were calculated from XRD patterns using the Williamson-Hall method which takes into account the strain and particle size contributions to the XRD peak broadening [42]. The BET surface areas and average pore sizes and pore volumes were measured by nitrogen physisorption (Micromeritics ASAP 2010). UV–vis diffuse-reflectance spectroscopy experiments were performed on a Shimadzu UV2100 apparatus using BaSO_4 or Teflon as a reference, and the results presented as the Kubelka-Munk transform [43]. Band gap analysis for an indirect/direct semiconductor was done following standard procedures; e.g. plotting $(h\nu)^n$ ($n = \frac{1}{2}$ or 2 for indirect or direct semiconductor; $h\nu$ = excitation energy, a = absorption coefficient, assumed to be proportional to the Kubelka-Munk transform in the relevant wavelength range) vs. energy and obtaining the corresponding intersection of the linear fit with the baseline [44].

Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra (DRIFTS) were taken in a Bruker Vertex 80 FTIR spectrometer using a MCT detector and running under OPUS/IR software. The set-up consists of a praying mantis DRIFTS accessory (Harrick Scientific) and a reaction cell (HVC, Harrick Scientific). The reaction mixture was prepared by injecting in a nitrogen carrier (50 mL min^{-1}) a 3:7 alcohol:water mixture (0.08 mL min^{-1}) with a syringe pump before entering the DRIFTS cell. The DRIFTS spectra were collected in the range of $4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ with a resolution of 2 cm^{-1} , by averaging 10 scans over a total of 1.2 s. In DRIFTS experiments in-situ light excitation was carried out using 365 nm (488, 550 nm) radiation. A Hg-Xe 500 W lamp with a dichroic filter 280–400 nm coupled with a 365 nm (25 nm half-width) filter (LOT-Oriel) were used to select the light excitation. Each sample, without any previous treatment (except flowing nitrogen for 10 min), was subjected in a continuous mode (without modifying gas mixture) to a single, multi-step experiment which aims to test the: *i*) adsorption of the reactive mixture under dark conditions, *ii*) reaction mixture evolution under illumination conditions, and *iii*) subsequent stay at dark conditions. Spectra were taken after different exposure times to verify any evolution behavior.

2.2. Description of reactor and catalytic outputs

Photocatalytic measurements at liquid medium were carried out using a cylindrical-type, batch pyrex (cutting absorption edge at ca. 300 nm) reactor of 4 cm depth (*z* coordinate in the numerical

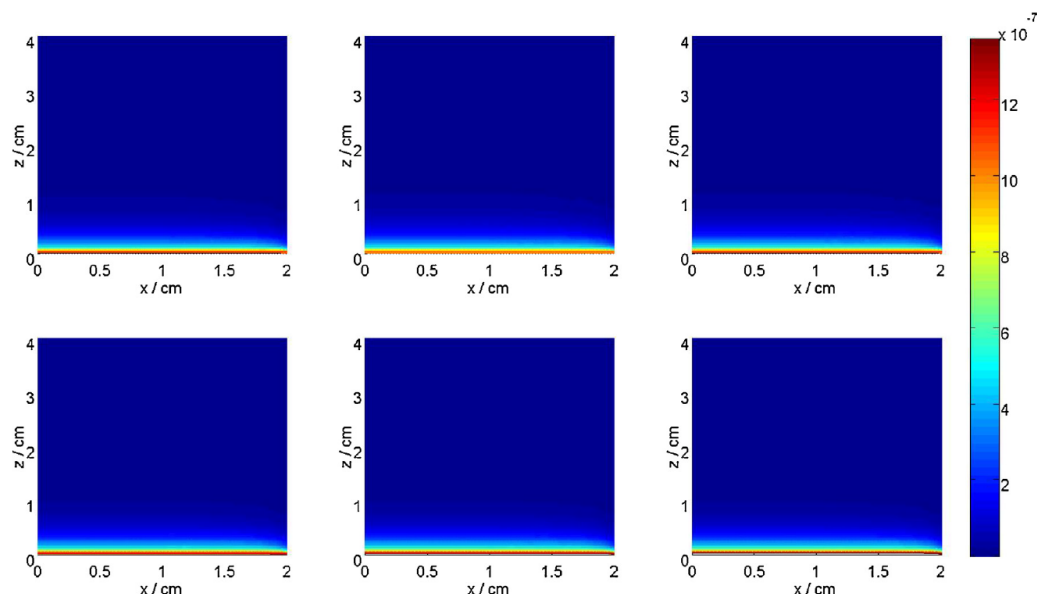


Fig. 1. Local volumetric rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) obtained under UV illumination for the Ti (upper panels) and Nb (lower panels) samples and concerning reaction with methanol (left column), ethanol (middle column) and 2-propanol (right column).

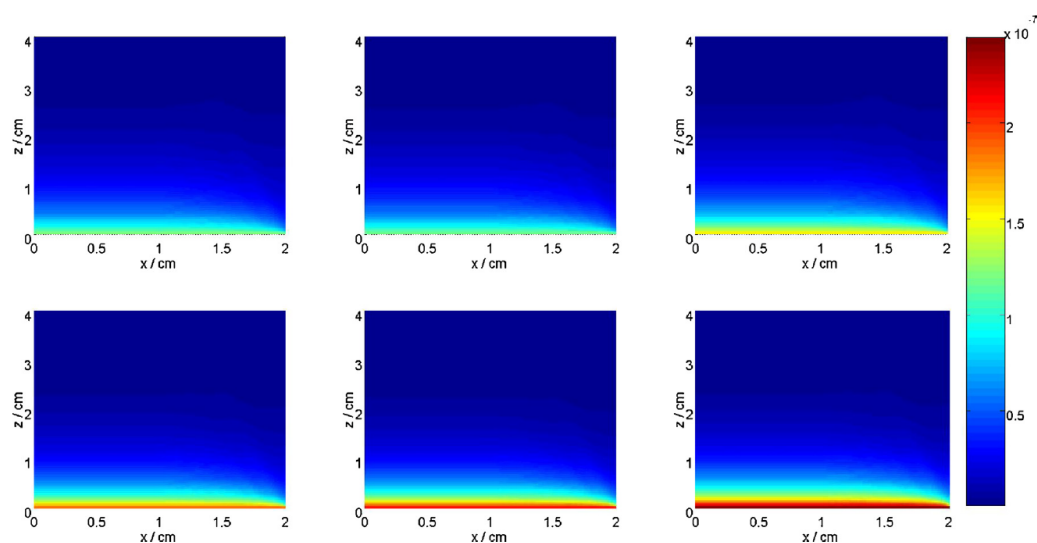


Fig. 2. Local volumetric rate of photon absorption (Einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) obtained under Visible illumination for the Ti (upper panels) and Nb (lower panels) samples and concerning reaction with methanol (left column), ethanol (middle column) and 2-propanol (right column).

analysis) and circular section with a 2 cm radius (r coordinate; for details see Ref. [14]). The reactor is filled with ca. 50 mL of a suspension of the catalyst in 3:7 (v/v) $\text{RCH}_2\text{COH}/\text{H}_2\text{O}$ mixture medium maintained at a constant temperature ($293 \pm 1 \text{ K}$). The ratio is chosen to provide maximum activity according to previous reports [14]. The catalyst suspension (0.5 g L^{-1}) was first degassed with an Ar stream for around 20 min. Subsequently, the Ar flow was settled down to 10 mL min^{-1} and stabilized before reaction. Ar is used as carrier to displace reaction gases from the reactor to the detection system. The solution inside the reactor was irradiated from above using a Hg-Xe lamp (500 W) and dichroic filters (LOT Quantum Design) allowing exposure of the catalysts to the UV (280–400 nm) or Visible (420–680 nm) wavelength range. The reaction rates for

hydrogen production were evaluated at 3 h from the start of the irradiation, where a pseudo-stationary situation is reached. The hydrogen production rate was analyzed using an on-line Mass spectrometry (Onmistart 300), gas (TCD/FID detection using HP-PLOT-Q/HP-Innowax columns and an Agilent 6890 apparatus) and liquid chromatography (xD8-C18/5 microm, $4.6 \times 150 \text{ mm}$ Agilent HPLC Column Eclipse and a Varian Pro Star 230 apparatus).

Quantum efficiency was calculated, according to the IUPAC recommendation [45], as the ratio of the number of molecules reacting by the number of photon interacting with the sample (Eq. (5)).

$$\eta_q(\%) = 100 \times \frac{r \text{ (molm}^{-3}\text{s}^{-1})}{S \times \langle e^{a,v} \rangle \text{ (Einsteinm}^{-3}\text{s}^{-1})} \quad (5)$$

The reaction rate of hydrogen production (r in Eq. (5)) is divided by the selectivity factor (S) and the averaged local volumetric photon absorption rate ($\langle e^{a,v} \rangle$). The so-called selectivity factor (dimensionless) is calculated as a summation over all chemical reactions generating protons (Eq. (3)) and takes the value:

$$S = \sum_i n_i S_i \quad (6)$$

Where S_i is the fractional selectivity to product i , and n_i is the inverse of number of charge carrier species required to obtain one mol of hydrogen [46].

To determine the denominator, we also need to obtain the solution of the radiative transfer equation (RTE; Eq. (7)) in the heterogeneous reactor(s). The RTE for liquid phase measured the variation of radiation intensity (associated to a beam of rays at wavelength λ in the direction of a solid angle vector, $\underline{\Omega}$) through a direction of the space (s) [47].

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(x)}{ds} = -\kappa_{\lambda} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) - \sigma_{\lambda} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda,\underline{\Omega}'}(x) d\Omega' \quad (7)$$

Where κ_{λ} is the absorption coefficient; σ_{λ} is the scattering coefficient; and $p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$ is the scattering phase measured with the Henyey and Greenstein phase function, as usually done for titania samples [47]. κ_{λ} and σ_{λ} coefficients are obtained from transmittance and reflectance measurements in model suspensions of the catalysts [46,47]. Eq. (7) assumes that (i) the emission radiation is negligible (at room temperature), and (ii) steady state condition during the photocatalytic processes. Eq. (7) is solved using the discrete ordinate method and considering the corresponding boundary equations (known inlet radiation from the upper window and null reflection in the inner wall of the reactor surfaces, see Ref. [46] for details). Once the spatial and angular distribution of the intensity is obtained, the local volumetric rate of photon absorption ($e^{a,v}$) is calculated at each $r-z$ point of the reactor according to [14]:

$$e^{a,v}(x) = \int_{\lambda} \kappa_{\lambda} \cdot \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x) d\Omega d\lambda \quad (8)$$

The $e^{a,v}(x)$ parameter is presented for the Ti and Nb samples in Figs. 1 and 2 under, respectively, UV and visible illumination. In these figures a “ $r-z$ ” section ($0 < r \leq 2$; $0 \leq z \leq 4$ cm) of the reactor is shown. The reactor volume is constructed from this section by the azimuthal symmetry around the central axis of the cylindrical reactor, having all sections equal values of the observable.

3. Results and discussion

The basic characterization of the two materials (Ti and Nb) is presented in Fig. 3 using XRD and UV-vis spectroscopy. The analysis of the corresponding XRD patterns and UV-vis spectra renders physico-chemical information summarized in Table 1. From the point of view of the titania support, Table 1 collects rather similar values for all observables for the two samples. The anatase structure (PDF 21-1272; space group $I4_1/amd$) of titania therefore displays equal morphological properties as well as band gap values. The physico-chemical analysis of the samples was completed using chemical analysis, XPS, microscopy and other techniques, described in a previous report [14]. For both samples, Pt has a similar primary crystallite size of ca. 1.3 ± 0.1 Å and, for the Nb sample, the Nb/Ti surface ratio measured by XPS took a value of 0.023:0.977 (rather close to the nominal one of 0.025:0.975).

The rate of hydrogen production using the two samples and illumination sources and the three alcohols tested here are presented in panel A of Fig. 4. As may be expected considering previous results

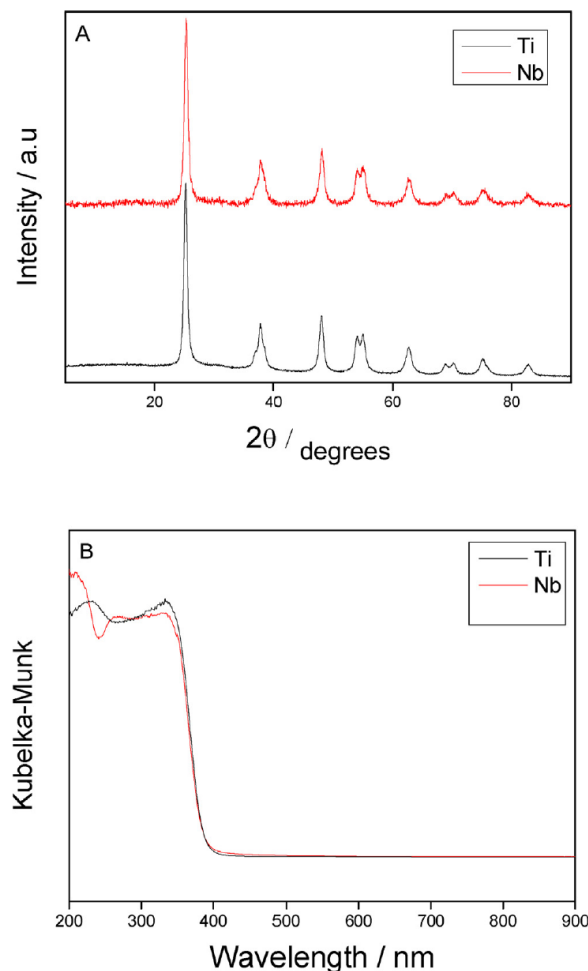


Fig. 3. XRD patterns (A) and UV-vis spectra (B) of the samples.

for titania-based materials [25,39–41], Ti and Nb samples present maximum rates for methanol, followed by ethanol and 2-propanol, irrespective of the illumination source. Larger differences using the three alcohols are observed for the Nb sample with respect to the Ti reference but the trend of both samples is rather similar. The selectivity of carbon containing products generated is summarized in Table 2. For methanol, both samples generate formic acid and methyl formate but the Nb sample also shows the production of formaldehyde under UV illumination. For ethanol in all illumination conditions both samples generate acetaldehyde and ethyl acetate. We did not detect carbon containing molecules originated from the fragmentation of the C_2^+ molecules detected. Finally, for 2-propanol larger differences are observed among our samples. The Nb sample generates acetone and propanone-diisopropyl-acetal while the Ti sample only renders acetone. Again no fragmentation is detected and only the mentioned C_3^+ products are detected. So, the presence of Niobium at the surface of the material makes small changes in the active centers as to trigger the generation of a few products not observed in the case of Ti. In any case and according to Table 2, these are minor products accounting only for no more than 20% of the alcohol molecules transformed. Note that CO_2 is not detected through all tests carried out (Table 2).

The balance equations required to generate the different carbon containing products are presented in Table 3. The different prod-

Table 1

Main physico-chemical properties of the catalysts.

Sample	Bandgap (eV)	Size (nm)	BET Area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
Nb	3.15	11.9	80.5	0.131	5.6
Ti	3.18	12.3	82.1	0.129	5.5

Standard error: 0.04 eV; 0.5 nm; 3.0 m²g⁻¹.**Table 2**

Carbon-containing products detected in the alcohols photo-transformation under UV and visible illumination.

Alcohol	Sample	Illumination	Product	Selectivity (%) ^a
Methanol	Nb	UV	Formic acid	85
			Formaldehyde	8
			Methyl formate	7
	Ti	UV	Formic acid	91
			Methyl formate	9
			Formic acid	90
Ethanol	Nb	UV	Methyl formate	10
			Formic acid	98
			Methyl formate	2
	Ti	UV	Acetaldehyde	89
			Ethyl acetate	11
			Acetaldehyde	97
2-propanol	Nb	UV	Ethyl acetate	3
			Acetaldehyde	81
			Ethyl acetate	19
	Ti	UV	Acetaldehyde	71
			Ethyl acetate	29
			Acetone	74
	Nb	Vis	Propanone diisopropyl acetal	26
			Acetone	80
			Propanone diisopropyl acetal	20
	Ti	Vis	Acetone	100
			Acetone	100
			Acetone	100

^a Average Standard error; 4.6%.**Table 3**

Standard Gibbs energy of formation of the alcohols and of the alcohol oxidation reactions.

Alcohol	$\Delta_f G^\circ$ (J mol ⁻¹)	Balanced equation	$(-)\Delta G^\circ$ (J mol ⁻¹)
Methanol	$-166.6 \cdot 10^3$	$\text{CH}_4\text{O} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	$64.1 \cdot 10^3$
		$\text{CH}_4\text{O} + 4 \text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	$42.3 \cdot 10^3$
		$2\text{CH}_4\text{O} + 4 \text{h}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	$-53.2 \cdot 10^3$
Ethanol	$-174.8 \cdot 10^3$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 2 \text{H}^+$	$47.2 \cdot 10^3$
		$2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 4 \text{h}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 4 \text{H}^+$	$16.9 \cdot 10^3$
		$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2 \text{H}^+$	$27.6 \cdot 10^3$
2-propanol	$-180.3 \cdot 10^3$	$3\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	$155.4 \cdot 10^3$

ucts require a different number of (hole-related) charge carriers but as the number of charge carries consumed matches the number of protons generated, this simplifies significantly the calculation of the quantum efficiency as the S (selectivity) factor always takes a factor of 1/2. So, the reaction rate has to be multiplied by a factor of 2 as commonly carried out. This can be also seen easily considering Eq. (4). Using the S value and the average volumetric rate of photon absorption, we calculate the true quantum efficiency (Eq. (5)). Panel B of Fig. 4 summarizes the corresponding results. Under UV/visible illumination, maximum quantum efficiency values of 5.2/2.4 are obtained using methanol, 4.2/1.1 for ethanol, and 1.9/0.9 for 2-propanol. All these values correspond to the Nb sample, which displays quantum efficiency values between 1.8–2.8 times higher than those of the Ti reference sample. The trends observed for the reaction rate and quantum efficiency as a function of the sample (Nb vs. Ti) and illumination source are essentially the same, indicating that the reaction rate is in this case a good indicator of the “true” photo-activity of sample. Therefore, we can use the reaction rate in order to investigate the origin of activity differences among the alcohols tested.

To understand such issue, we first carried out an in-situ analysis of the alcohol photo-transformation using infrared spectroscopy.

Only UV illumination results are presented due to the practical absence of significant changes with respect to visible illumination, although signals generated under reaction conditions were significantly weaker in the later case, likely due to the lower reaction rates. Note that considering the selectivity values collected in Table 2, an essentially identical mechanism is expected under all illumination conditions here tested. So, UV-DRIFT results are representative of all illumination conditions. In Figs. 5 and 6 an in-situ infrared study of the two catalysts was carried out by obtaining difference spectra taking as background the first spectrum recorded during each step (from i to iii) of the treatment of the samples consisting in a sequential: i) adsorption of the alcohol in presence of water vapour, ii) reaction mixture (alcohol:water) under illumination conditions, and iii) subsequent stay at dark conditions under the same reactive mixture used in previous steps of the experiment. Samples were not pre-treated prior IR measurements.

Adsorption of methanol prior to illumination provides evidence of the existence of methanol and methoxy species (upper row in Figs. 5 and 6). For Ti and Nb samples, methanol (C–H contributions at 2940/2831 and 2945/2836 cm⁻¹, respectively) seems to have larger intensity than methoxy (2920/2816 and 2920/2817 cm⁻¹, respectively) species [48–50]. This is concomi-

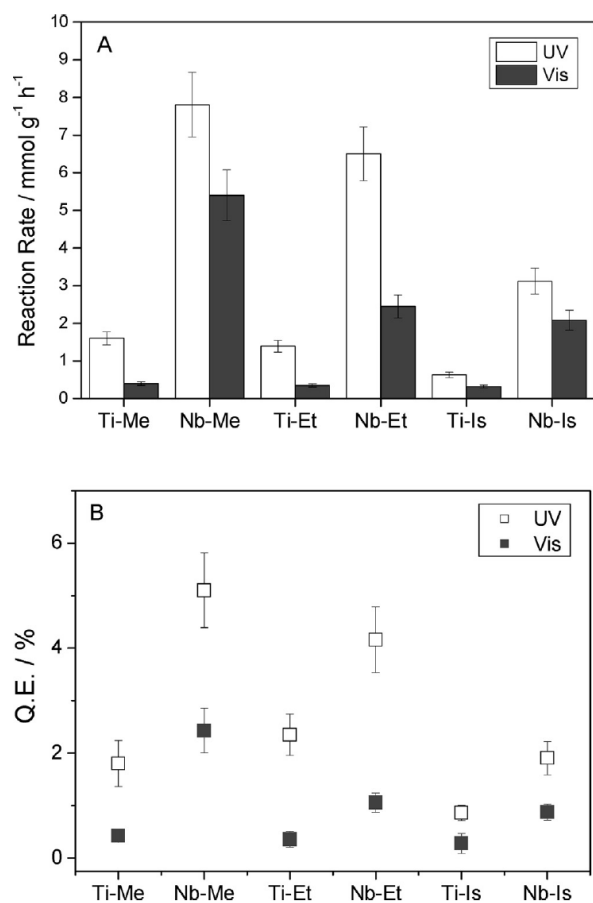


Fig. 4. Reaction rate (A) and quantum efficiency (B) of the hydrogen photo-production using different alcohols. Me, Et and Is stand for methanol, ethanol and 2-propanol (isopropanol).

tantly observed with the decrease of isolated hydroxyl of titania at ca. 3693 cm^{-1} as well as the decreasing of the water (and interacting hydroxyl radicals) signals at ca. $3650\text{--}3200$ and 1640 cm^{-1} . C–O stretching bands for these two (methanol/methoxy) adsorbate species appear around 1051 cm^{-1} but the bands are so broad that cannot be easily resolved. Additional peaks in the ca. $1500\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ region are indicative of the formation of other species. Although the region around 1450 cm^{-1} has contribution from methanol/methoxy species, the presence of peaks at ca. $1370\text{--}1350$, 1205 , and $1165\text{--}1145\text{ cm}^{-1}$ indicate the formation of carboxylate or carbonate species [50–53]. In view of the relative similitude observed in these frequencies after the saturation with the ethanol:water mixture, the dominance of carbonate species may be inferred if such results are jointly considered with the selectivity data collected for methanol and ethanol in Table 2. In the case of ethanol (central row in Figs. 5 and 6), the C–H region showed peaks at ca. $2977\text{--}2975$, 2930 , 2900 and 2875 cm^{-1} for both (Ti and Nb) samples. Additional bands related to the alcohol are presented at ca. $1382\text{--}1279$ (δasCH_3), 1140 (C–C stretch) and $1092\text{--}1089$ and $1055\text{--}1048$ (C–O stretch) cm^{-1} [25,54]. The C–O stretch doublet also provides evidence of ethanol and ethoxy species in both Ti and Nb samples. As mentioned, other bands (particularly around 1450 and $1390\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$) indicate the presence of carboxylate species but mainly carbonate species formed during the contact of the alcohol and the surface. Additional (negative) contributions are, as occurring with methanol, related to hydrox-

yls and/or water. Note that the same type of isolated hydroxyl radical (3693 , 3700 cm^{-1}) interact with the alcohol in the case of methanol and ethanol. Some differences are, however, observed in the $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ region concerning water and/or interacting hydroxyls. Differences between ethanol and methanol in this region would be related to the different alcohol coverage at the surface and the competition with water [46,51–54]. In the case of 2-propanol and for both samples, bands at 2972 , $2932\text{--}2930$, and $2868\text{--}2864\text{ cm}^{-1}$ (νCH), 1468 cm^{-1} (δasCH_3), 1380 cm^{-1} (δsCH_3) and δCH mode at 1282 cm^{-1} were observed with several band assigned to the CO stretch vibration mode in the $1175\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ region [55,56]. The latter (C–O) bands describe the variety of interactions of the alcohol and the surface, generating several (more than 2) 2-propanol and propoxide species. It is relatively difficult to observe other products at the initial contact of the 2-propanol and the catalysts.

Under reaction conditions (illumination) the consumption of the alcohols (in the three cases here tested) is rather visible (negative bands) in the region of the C–H and C–O stretching vibration modes. All adsorbed species (alcohol and alkoxy species) are consumed and/or desorbed from the surface of the Ti and Nb samples. In the case of methanol, Ti displays appearance (bands with positive intensity) of new bands at 1191 , 1388 , 1515 and 2868 cm^{-1} while Nb shows new contributions at 1122 , 2865 , 2963 and a broad band at ca. 1400 cm^{-1} . The ca. $1120\text{--}1190\text{ cm}^{-1}$ peaks would indicate the formation of a carbonyl species while the $1515\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ would suggest the formation of formate and, less likely, other carboxylate species [48–53]. This indicates that the surface species detected by infrared agrees with detection of formic acid as main product of the methanol transformation. As mentioned, distinctive of the methanol case with respect to other alcohols is the detection of carbonyl species at the surface of both catalysts. Aldehydes may evolve from the (activated) carbonyl species detected ($1190\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$) although formaldehyde is only observed at the gas phase in the case of the Nb sample under UV illumination. The detection of (adsorbed) methyl formate is on the other hand not obvious as the most characteristic bands at ca. 1200 and 1750 cm^{-1} [57] were not observed. In the case of ethanol, and for both samples we observe bands at ca. 2950 , $1500\text{--}1402$, $1367\text{--}1260$ and ca. 1294 cm^{-1} strongly indicative of carboxylate (and carbonate) moieties including formates [48–53]. Finally, in the case of 2-propanol we encountered a relatively similar situation with bands at ca. $2955\text{--}2954$, 1444 and 1351 cm^{-1} . The absence of bands around/above 1500 cm^{-1} would indicate the lower importance of carboxylates (particularly formate species) [55,56]. Note that we cannot detect acetone (no hint around or above 1650 cm^{-1}), but this is not an uncommon situation due to the strong interaction that 2-propanol has with titania surfaces. Such a strong interaction (with respect to reaction products) drives to a rather small coverage for other chemical compounds and particularly acetone [55,56,58].

Overall, under reaction we see the production of carboxylate/carbonate species as the main surface product in the case of methanol and ethanol, indicating that the hole attack to the alcohol would end up in the formation of oxidized species related to the corresponding alcohol/alkoxy adsorbed species. In the case of methanol, carboxylate species generate formic acid and methyl formate. The latter is produced by interaction of the carboxylate and one methanol molecule [57]. For ethanol the carboxylate or carbonate species only end up in the formation of ethyl acetate (Table 2). For methanol, surface carbonyl species were additionally detected but only in one case (Nb under UV illumination) the formation of the aldehyde was observed as a product (Table 2). In the case of 2-propanol the carboxylate-type species are apparently less present at the surface of both Ti and Nb materials, likely due to the low coverage of products and the relatively easy desorption of the main reaction product, acetone. In any case, we also observed evolu-

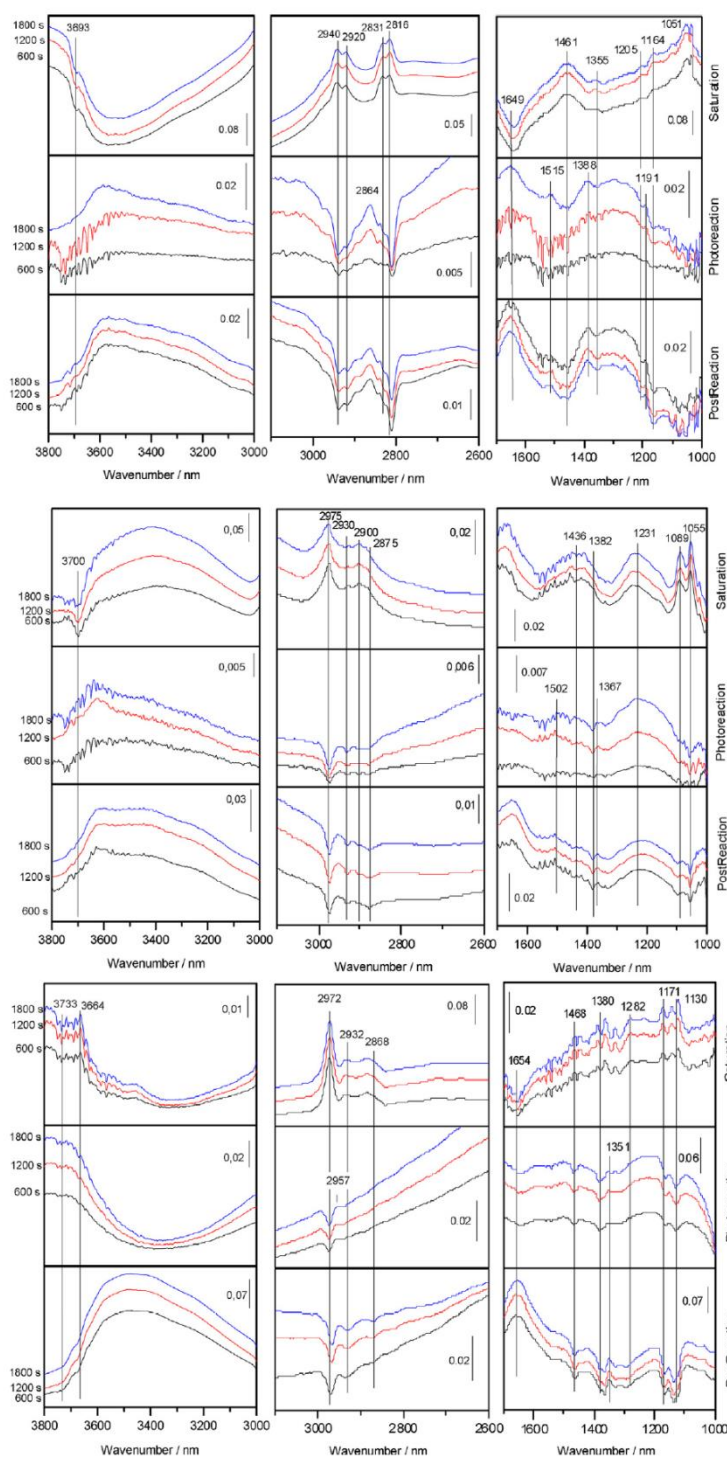


Fig. 5. DRIFTS spectra for the in situ analysis of the methanol (upper panel), ethanol (middle panel) and 2-propanol (lower panel) photo-transformation occurring under reaction conditions for the Ti sample. Spectra obtained during saturation (dark conditions) with the alcohol:water mixture, under reaction-illumination conditions and subsequently at dark (post-reaction) conditions are presented.

tion of the acetone. The propanone-diisopropyl-acetal molecule is formed by reaction of acetone and two molecules of 2-propanol [59].

To further progress in the analysis of the effect of the alcohol chemical nature we discuss the influence of their physico-chemical properties on hydrogen photo-production. The importance of the interaction of lone pairs of the OH groups with unoccupied Ti

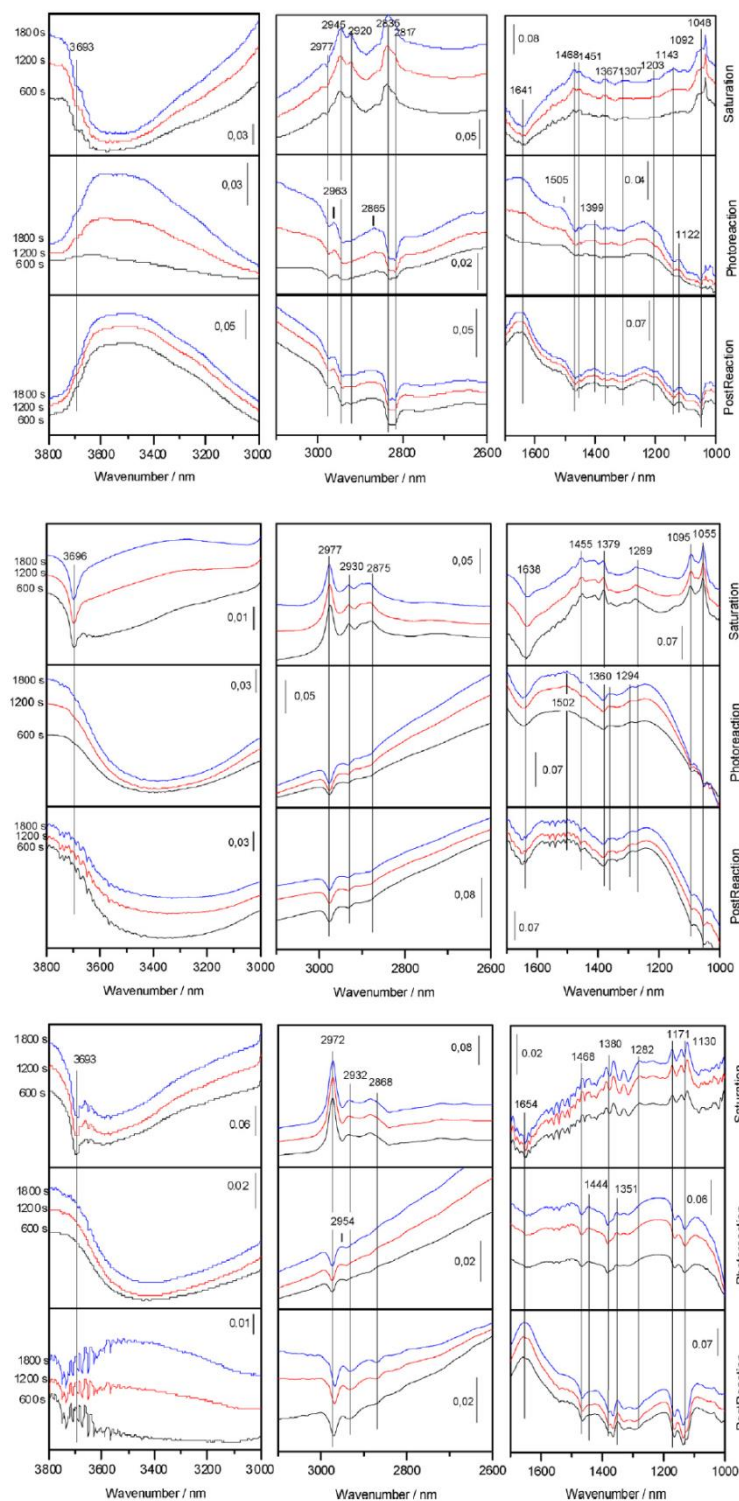


Fig. 6. DRIFTS spectra for the in situ analysis of the methanol (upper panel), ethanol (middle panel) and 2-propanol (lower panel) photo-transformation occurring under reaction conditions for the Nb sample. Spectra obtained during saturation (dark conditions) with the alcohol:water mixture, under reaction-illumination conditions and subsequently at dark (post-reaction) conditions are presented.

3d states to activate the alcohol molecule suggests that alcohol polarity may influence activity, as suggested previously by several authors [40,41,60]. However, methanol markedly differs from the

expected tendency if polarity drives photo-activity for hydrogen production. This point has been argued to be based in chemical differences concerning, in first place, the CO production [41].

CO can play a series of roles depending of its quantity as well as its handling at the metal-support interface, which could be positive for hydrogen production through the water gas shift reaction [48], but can be a poison at the surface of the metal with detrimental effects in photo-activity [61]. Whatever the role of the CO in the reaction is, here we do not detect such molecule using infrared while for other catalysts it has been detected in similar experimental conditions [50]. Also, a different alcohol oxidation mechanism was proposed for methanol. This is based in the easy formation and surface stability (or no easy evolution) of formate species created from methanol with respect to other carboxylates or (hydrogen)-carbonates formed from higher alcohols [41]. However, at least when comparing methanol with ethanol using infrared spectroscopy, we show essentially the same behavior of the titania surfaces against the alcohol and evolving molecules coming from the hole-attack. In these two cases, the alcohol evolution seems to proceed initially through a stepwise mechanism with no change in the chain length with consecutive (hole-attack) steps such as: alcohol (alcoxy) \rightarrow aldehyde (carbonyl-related species) \rightarrow acid (carboxylates). As mentioned, carboxylate species also evolve forming methyl formate and ethyl acetate. Such a mechanism has been previously proposed [35]. Thus, we can dismiss the formate vs. other carboxylates hypothesis as being of primary significance in our case.

Alternatively or in parallel, some authors highlight the significance of thermodynamic issues of the alcohol oxidation step(s) in driving hydrogen photo-production. According to current theories of electron transfer reactions between an electron donor and valence band holes in a semiconductor [41,62], the experimental rate constant (k_{exp}) for such reactions can follow the relation:

$$K_{\text{exp}} \propto e^{-\left(\frac{E_{\text{VB(TiO}_2\text{)}}^0 - E_{\text{ox}}^0}{RT}\right)} \quad (9)$$

Where $E_{\text{VB(TiO}_2\text{)}}^0$ is the valence band potential of titania and E_{ox}^0 is the oxidation potential of the donor, which according to the discussion presented in the introduction (Eqs. (1)–(4)) is the alcohol. If this charge transfer controls the reaction rate we can expect a linear relationship between the k_{exp} expression in Eq. (9) and the hydrogen photo-production rate (which, by the way, takes place at constant temperature in our experiments). On the other hand, note that, in this study and using our samples, we showed that the rate is also a real measurement of the reaction (quantum) efficiency. Of course, a real calculation should take into account the different products formed during the reaction and the corresponding thermodynamic values. This is a consequence of the fact that hydrogen is extracted from the alcohol molecule in each step of the equations considered in Table 3, as mentioned in the introduction [36,38]. Concretely, E_{ox}^0 is calculated (equal to $(-\Delta G^\circ/nF)$, being the Faraday constant $F = 96.485 \text{ kC mol}^{-1}$.) from the standard Gibbs energy of alcohol oxidation (ΔG°) and the number of charge species (n) involved in the reaction. These parameters are presented in Table 3 and were calculated using tabulated values of the Gibbs energies and the balance equations also presented in such table [63]. As mentioned, for each alcohol we consider the selectivity to the different (alcohol) oxidation products and thus for each sacrificial molecule we obtained an average value for its E_{ox}^0 parameter (Table 4). It is important to note that, this average allows to obtain different values for different illumination sources, a fact required by our (and in general for all) catalytic experiments. The E_{ox}^0 parameter values are plotted against the hydrogen production rate in Fig. 7 for the different alcohols and illumination conditions here tested.

In Fig. 7 we observed a quasi-linear trend for the two samples and illumination conditions. This suggests that, for all cases, the rate is dominated by thermodynamic reasons and that the active center and mechanism do not suffer strong differences or varia-

Table 4

Average oxidation potential (equation $E_{\text{ox}} = -\Delta G^\circ/(nF)$) for the different alcohol reactions taking place in the reactor for the different catalysts and illumination conditions.

Catalyst	Illumination	Alcohol	E_{ox}^0 (V) versus NHE ^a
Nb	UV	Methanol	0.037
	Vis		0.044
Ti	UV		0.042
	Vis		0.052
Nb	UV	Ethanol	0.112
	Vis		0.119
Ti	UV		0.101
	Vis		0.092
Nb	UV	2-propanol	0.241
	Vis		0.213
Ti	UV		0.143
	Vis		0.143

^a Average standard error; 8.7%.

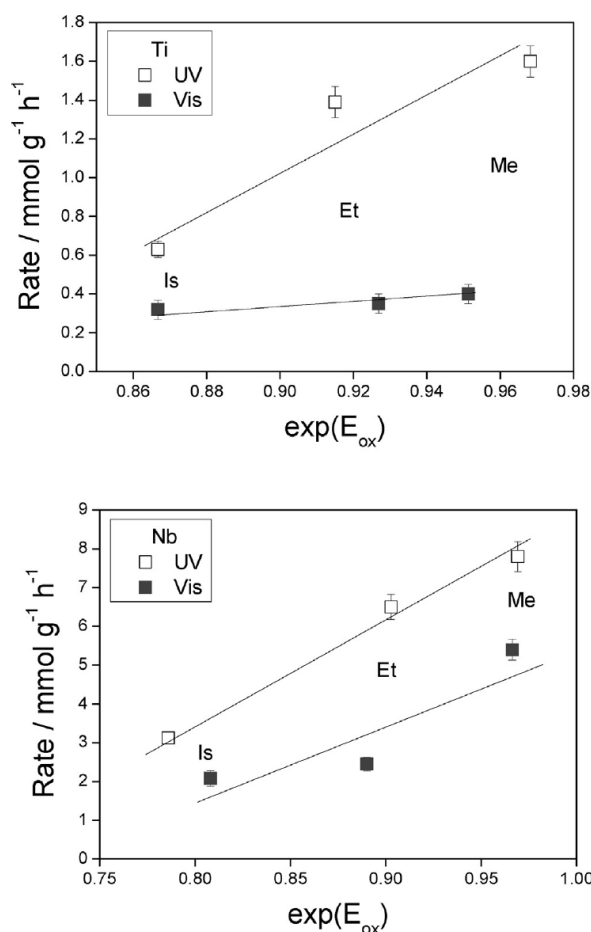


Fig. 7. Rates of H₂ production versus $\exp(E_{\text{ox}})$ of the alcohol.

tions in terms of the alcohol nature within our series. It should be pointed out that the three alcohols have hydrogen in alpha position of the hydroxyl moiety but show marked differences in the hydrogen photo-production rate. In particular, we note that methanol fits in the linear trends, similarly to the other alcohols. This strongly suggests the similar role and evolution of the alcohol in the photo-production of hydrogen, irrespective of the sample and excitation wavelength.

4. Conclusions

In this contribution we examine the photo-production of hydrogen from bio-alcohol molecules using bare anatase and Niobium-doped anatase materials having a 0.5 wt% Pt as co-catalyst. These materials have similar morphological properties (particularly BET surface area and primary particle size of the noble metal and anatase components). Three alcohol molecules, methanol, ethanol, and 2-propanol, and two illumination sources corresponding to UV and visible ranges were utilized. Catalytic output was measured through the reaction rate and the true quantum efficiency observables. The parallel behavior of both observables along our sample series indicates that the reaction rate renders a realistic measurement of the catalytic properties of the solids. The Niobium-doped sample presented an improved performance under all experimental conditions tested, proving quantum efficiency values going from ca. 1–5%. Enhancement ratios from 1.8 to 2.8 were observed with respect to the titania reference system.

For all illumination conditions and samples we interpret catalytic activity in hydrogen production with the combined use of an in-situ infrared study as well as the thermodynamic foundation of the reaction rate. From a mechanistic point of view we observed differences between alcohols but those are of minor relevance to justify quantitatively the differences appearing in hydrogen production rates using the three alcohols here studied. Differences in activity were correlated quantitatively with the average oxidation potential of the alcohol if the selectivity in the bio-molecule oxidation is taken into account to interpret hydrogen photo-production. For all samples and illumination conditions here tested, the work showed that the thermodynamic of the interaction between the solid(s) and the sacrificial molecule is likely driving the catalytic output and interprets the different rates and quantum efficiency values obtained.

Acknowledgements

We are thankful to MINECO (Spain) for supporting the work carried out through the ENE2016-77798-C4-1-R grant. We thanks Dr. Rodríguez-Ramos group for performing HPLC analysis of liquid samples.

References

- [1] N. Vecirolu, F. Barbir, *Int. J. Hydrogen Energy* 17 (1992) 391–404.
- [2] X. Chen, S.S. Chen, L. Guo, S.S. Mao, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6503–6570.
- [3] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655–2661.
- [4] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614.
- [5] K. Villa, X. Domenech, S. Malato, M.I. Maldonado, J. Peral, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 12718–12724.
- [6] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9987–10043.
- [7] J.C. Colmenares, R. Luque, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 765–778.
- [8] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, X. Chen, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2485–2534.
- [9] J.C. Colmenares, Nanophotocatalysis in selective transformations of lignocellulose-derived molecules: a green approach for the synthesis of fuels, fine chemicals, and pharmaceuticals, in: Nurxat Nuraje, Ramazan Asmatulu, Guido Mul (Eds.), *Green Photo-active Nanomaterials: Sustainable Energy and Environmental Remediation*, The Royal Society of Chemistry, Warsaw, 2016, pp. 168–201 (chap. 8).
- [10] Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6831–6836.
- [11] M.A. Khan, S.I. woo, O.B. Yang, *Int. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5345–5351.
- [12] X. Sun, H. Liu, J. Dong, J. Wei, Y. Zhang, *Catal. Lett.* 135 (2010) 219–225.
- [13] S. Piskuniv, O. Lisovski, J. Begens, M. Wessel, E. Spohr, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 18686–18696.
- [14] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, *Appl. Catal. B* 216 (2017) 133–145.
- [15] U. Caudillo-Flores, M.J. Muñoz-Batista, J. Cortés, M. Fernández-García, A. Kubacka, *Mol. Catal.* 437 (2017) 1–10.
- [16] J.C. Colmenares, A. Magdziarz, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, J.A. Navío, *Catal. Commun.* 16 (2011) 1–6.
- [17] T. Kawan, T. Sakata, *Nature* 286 (1980) 474–476.
- [18] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy Fuels* 11 (2005) 1143–1147.
- [19] Y.X. Li, Y.Z. Me, S.Q. Peng, G.X. Lu, S.B. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318.
- [20] A. Pastora, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catal. Today* 124 (2007) 94–102.
- [21] X. Fu, J. Long, X. Wang, D.C.Y. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, X. Fu, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6484–6491.
- [22] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, W. Wang, Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1112–1117.
- [23] M. Bouker, *Catal. Lett.* 142 (2012) 923–929.
- [24] Y. Ma, Q. Xu, X. Zong, D. Wang, G. Wu, X. Wang, C. Li, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6345–6351.
- [25] E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, C. Rodríguez López, M. Nereida Suárez, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Navío, D. Fernández Hevia, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11737–11748.
- [26] D. Slament, V. Tristandidi, M. Ibadurrahman, *Energy Res.* 37 (2013) 1372–1381.
- [27] G.N. Nomikos, P. Panagiotopoulos, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B* 146 (2014) 249–257.
- [28] A. Kubacka, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, G. Colón, *Appl. Catal. B* 163 (2015) 214–222.
- [29] S. Obregón, M.J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, A. Kubacka, G. Colón, *Appl. Catal. B* 179 (2015) 468–478.
- [30] Y.-J. Yuan, J.-R. Tu, Z.-J. Ye, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, *Appl. Catal. B* 188 (2016) 13–22.
- [31] Z. Chen, X. Jian, C. Zhu, C. Shi, *Appl. Catal. B* 199 (2016) 241–251.
- [32] Q. Hu, J. Huan, G. Li, J. Chen, Z. Zhang, Z. Deng, Y. Jiang, W. Guo, Y. Cao, *Appl. Surf. Sci.* 369 (2016) 201–206.
- [33] M. Zhang, R. Sun, Y. Li, Q. Shi, L. Xie, J. Chen, X. Xu, H. Shi, W. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 10746–10756.
- [34] J.G. Highfield, M.H. Chen, P.T. Ngyen, Z. Chen, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 991–1002.
- [35] G.L. Chiarello, M.H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182–190.
- [36] T.A. Kandiel, I. Ivanova, D.W. Bahnemann, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1420–1426.
- [37] A. Naldom, M.D. Angelo, M. Altomare, M. Morelli, R. Scott, F. Morazzoni, E. Selli, V. Del Santo, *Appl. Catal. B* 130–131 (2013) 239–248.
- [38] Galinska, J. Walendziewski, *Energy Fuels* 19 (2005) 1143–1147.
- [39] C.R. López, E. Pulido Melián, J.A. Ortega Méndez, J.M. Doña Rodríguez, O. González Díaz, *J. Photochem. Photobiol. A* 312 (2015) 45–54.
- [40] W.-T.- Chen, A. Chan, Z.H.N. Al-Azri, A.G. Dosado, M.A. Nadeem, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, *J. Catal.* 329 (2015) 499–513.
- [41] Z.H.N. Al-Azri, W.-T.- Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, *J. Catal.* 329 (2015) 355–367.
- [42] G.K. Williamson, W.H. May, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–29.
- [43] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1948) 448–457.
- [44] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063–4105.
- [45] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014.
- [46] M.J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, A.B. Hungria, M. Fernández-García, *J. Catal.* 330 (2015) 154–166.
- [47] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649.
- [48] A. Yamakata, T.-A. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9122–9125.
- [49] P.A. Panatoyov, S.T. Burrows, J.P. Morris, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 6623–6635.
- [50] O. Fontelles-Carceller, M.J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J.C. Conesa, M. Fernández-García, A. Kubacka, *J. Catal.* 347 (2017) 157–169.
- [51] A. Matson, L. Osterlund, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14121–14132.
- [52] A.C. Sola, D. Garzón Sousa, J. Araña, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, *Catal. Today* 266 (2016) 53–61.
- [53] C.E. Naroyakkara, J.K. Dillon, V.H. Grassian, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 25487–25495.
- [54] D.L. Carvalho, L.E.P. Borges, L.G. Appel, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs, *Catal. Today* 213 (2013) 115–121.
- [55] F. Arsac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, A.C. Ferronato, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4202–4212.
- [56] F. Arsac, D. Bianchi, J.M. Chovelon, C. Ferronato, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 4213–4222.
- [57] M. El-Roz, Ph. Bazin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 11277–11285.
- [58] M.J. Muñoz-Batista, U. Caudillo-Flores, F. Ung-Medina, M.C. Chávez-Parga, J.A. Cortés, A. Kubacka, M. Fernández-García, *Appl. Catal. B* 201 (2016) 400–410.
- [59] H. Maarse, *Volatile Compounds in Foods and Beverages*, 1991, New York.
- [60] Y.Z. Yang, C.H. Chang, H. Idriss, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 217–222.
- [61] G.H. Haselman, D. Elder, *ACS Catal.* 7 (2017), 4688–4675.
- [62] V. Balzani, F. Scandola, in: Michael Gratzel (Ed.), *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, Academic Press Inc, New York, 1983, pp. 2–48.
- [63] J.A. Dean, (Ed.) *Langeis Handbook of Chemistry*, 15th ed. 1999, New York.

4. Resumen global de los resultados y discusión

En la producción fotocatalítica de H_2 a partir de la luz solar es necesario encontrar un fotocatalizador semiconductor con unas determinadas características, como se ha mencionado en el apartado 2.5 de la Introducción. De entre todos los óxidos estudiados en la bibliografía, este trabajo se ha centrado en el TiO_2 , ya que es el material fotocatalítico más utilizado porque cumple con todos los requisitos necesarios y además exhibe unos valores de conversión adecuados. El TiO_2 se produce en la naturaleza en tres fases cristalográficas principales: rutilo, anatasa y brookita. Las fases más utilizadas como fotocatalizadores son anatasa y rutilo. La anatasa es la más comúnmente empleada en aplicaciones fotocatalíticas debido a que tiene unas propiedades fotocatalíticas superiores; además, debido a que tiene una energía superficial menor a la del rutilo es la fase termodinámicamente estable por debajo de 10-15 nm, que son los tamaños de partícula que suelen tener estos catalizadores. El TiO_2 anatasa absorbe solamente la luz UV, al tener una energía de banda prohibida de aprox. 3,2 eV, lo que implica que sólo absorbe luz con longitud de onda menor que 390 nm. Los comportamientos electrónicos vienen modulados por el tamaño de partícula primaria y la química de defectos [48]. El tamaño de partícula es importante porque afecta a la fotoactividad; generalmente una disminución en el tamaño de partícula primario aumenta el área superficial y esto tiene un efecto beneficioso sobre la fotoactividad, no sólo por ofrecer más centros activos para la reacción, sino también por dar más ocasión a que los electrones y huecos fotogenerados puedan llegar a la superficie y ser transferidos a moléculas externas antes de recombinarse. Por otro lado, las condiciones de preparación más suaves que facilitan conseguir partículas menores también pueden favorecer que aparezcan defectos, que son generalmente perjudiciales para la actividad fotocatalítica; por lo que suele ser necesario encontrar soluciones de compromiso en los métodos de preparación. Al igual que el tamaño, la forma y la porosidad de la partícula también influyen en la fotoactividad. Además, el tamaño de partícula secundario, que es el tamaño del agregado que se forma cuando se unen partículas primarias entre sí, y la porosidad afectan a las propiedades de manejo de la luz así como a la recombinación. Los sistemas nanoparticulados muestran

un número significativo de defectos, estos influyen en el manejo de carga. Para la anatasa pura, en mitad de la banda prohibida para un tamaño de partícula en el rango 5-15 nm, y también por encima de él, se pueden encontrar estados electrónicos localizados asociados con defectos, influyendo así en los procesos de retención y recombinación de carga, los cuales afectan a la fotoactividad. Los resultados teóricos y experimentales encontrados en la literatura indican que los defectos puntuales más frecuentes encontrados en el TiO_2 son las vacantes de oxígeno, de titanio y los Ti^{n+} intersticiales [31]. El rutilo, por otro lado, presenta una absorción más favorable de la luz visible que la anatasa debido a su menor banda prohibida de 3,0 eV (con lo que absorbe a longitudes de onda inferiores a 410 nm). Aunque se necesita menos energía de fotón para activar la fase rutilo, por lo general es la fase anatasa, incluso para una misma superficie específica, la que presenta mayor actividad fotocatalítica, debido probablemente a una posición más elevada de su banda de conducción (al menos en condiciones hidratadas) y al carácter indirecto de su banda prohibida, que dificulta la recombinación radiativa; aunque una combinación adecuada de las fases rutilo-anatasa suele mostrar un mejor comportamiento fotocatalítico que cualquiera de las fases puras. Es lo que ocurre con el catalizador comercial más frecuente del TiO_2 , el llamado P25, ya que ha demostrado altas actividades fotocatalíticas con una relación anatasa:rutilo de 80:20. Su alta actividad fotocatalítica es debida a la transferencia de carga de una fase a otra en la zona de superficie de contacto entre las dos fases, lo que hace posible reducir la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [35], [50]. Este es el catalizador utilizado en el primer artículo aquí considerado, donde las partículas de anatasa nanométricas (aprox. 20 nm) están en íntimo contacto con partículas de rutilo más grandes (aprox. 25-30 nm) [31].

Sin embargo, a pesar de sus altos valores de conversión, los valores de eficiencia cuántica calculados para las reacciones estudiadas con los sistemas TiO_2 son apreciablemente bajos debido a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. En el caso de la producción de H_2 , para mejorar la fotoactividad del TiO_2 se requiere la adición de un co-catalizador en la superficie del óxido. Los co-catalizadores más utilizados han sido metales nobles como Pt, Pd, Ir, Ag y Au, que actúan como centros de captura de electrones disminuyendo la recombinación

electrón-hueco al promover la transferencia de carga en la interfaz metal-óxido [60]; además estos metales modifican las propiedades superficiales del fotocatalizador actuando como sitios activos para la reducción de los protones generando H_2 . El Pt parece ser uno de los co-catalizadores más activos debido a su gran función de trabajo (la más alta entre los metales nobles), que hace que el nivel de Fermi se estabilice dentro del semiconductor a un nivel más bajo que en el caso de otros metales nobles y de ese modo la estabilización de la carga transferida al metal a través de la barrera de Schottky es mejor, habiendo también, debido a esa misma barrera, una mayor inhibición energética de la transferencia electrónica inversa. Todo esto conlleva una mejora en la separación de carga y por consiguiente en la actividad. Es importante señalar que hay una relación directa entre la concentración de Pt metálico en la superficie de TiO_2 y la productividad fotocatalítica de H_2 [14], [150].

En todos los artículos aquí presentados se ha utilizado un mismo método de deposición del Pt (reducción química). Para la introducción del platino se pueden encontrar en la literatura diversos métodos tradicionales como la impregnación húmeda, la fotodeposición o el método de reducción química; este último ha sido el utilizado en este estudio, ya que consigue una dispersión homogénea de partículas de Pt en la superficie de TiO_2 y ayuda a la formación de Pt metálico con unos tamaños de partícula bastante buenos (<2 nm) [30], [247]. El agente reductor utilizado ha sido el $NaBH_4$ que es el más utilizado en este tipo de métodos, donde haciendo uso del precursor H_2PtCl_6 se reduce el Pt al estado metálico. La cantidad de platino que se ha depositado en este caso ha sido de 0,5% en peso, dado que los datos bibliográficos indican un valor óptimo para la cantidad de carga de Pt alrededor del 1,0% [144]. El método de deposición, la cantidad, la distribución, el tamaño y el estado químico de los metales son factores cruciales para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 para la producción de hidrógeno. También tiene gran influencia si el TiO_2 ha sido dopado con un elemento adicional, y ese aspecto, considerando la cantidad de dopante, se ha abordado también en esta tesis para el caso del niobio, escogido por criterios que se explican en otra parte de esta tesis. Se ha realizado aquí una optimización de algunos de estos parámetros, y con los catalizadores así preparados se ha estudiado la eficacia en el proceso de foto-reformado de alcoholes, esquematizado en la (Fig. 11).

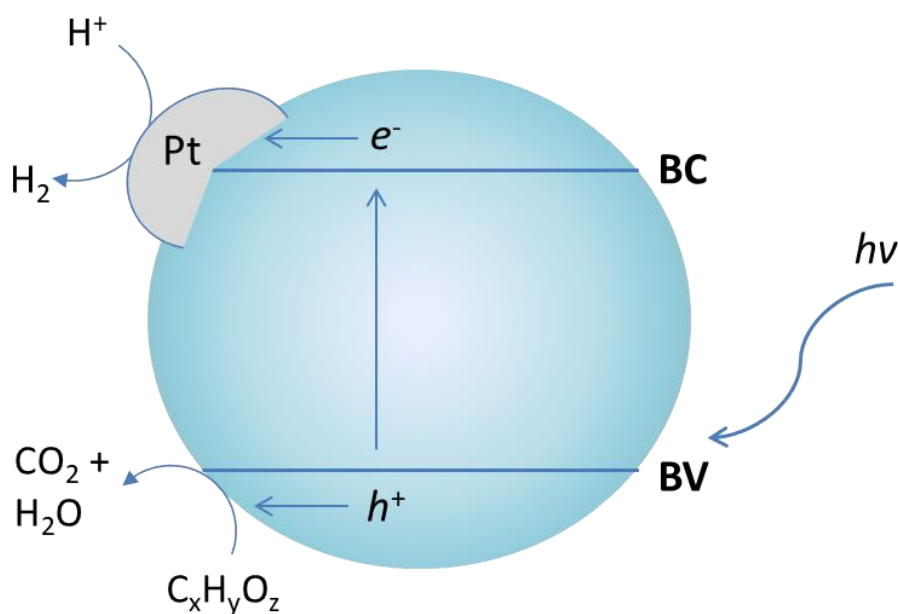


Figura 11. Representación esquemática simple de las reacciones del foto-reformado de bioalcoholes sobre un fotocatalizador TiO_2/Pt tras ser irradiado.

A pesar de que se han realizado muchos estudios en la literatura sobre el papel del Pt y del TiO_2 , detalles específicos del papel de la interfaz metal:soporte no han sido aún analizados debido a su complejidad. En la literatura se puede encontrar algún estudio sobre la interfaz como es el caso de Zou et al. [248] en el que se estudió la estructura de la interfaz para un sistema Pt- TiO_2 viendo cómo afectaba ésta a la generación de H_2 a partir de una mezcla alcohol/agua.

Por ello, en este estudio se propuso optimizar la actividad y analizar de forma indirecta la influencia de la interfaz metal:soporte en la eficiencia cuántica del proceso de foto-reformado.

- Análisis del artículo 1 (J. Catalysis 347 (2017) 157–169)

Para estudiar esto, primero se analizó en detalle el método de preparación del catalizador TiO_2/Pt , utilizando el producto TiO_2 comercial llamado P25, para lo que se usaron distintas relaciones Pt: NaBH_4 , y se verificó primero si la deposición del Pt afecta al soporte. Para ello se hizo uso de algunas técnicas para poder caracterizar el soporte.

En primer lugar, mediante DRX se pudo observar que, tal como corresponde al material P25, las muestras estaban compuestas por dos fases, anatasa y rutilo (80/20), obteniéndose unos tamaños de partícula primarios cercanos a 20 y 30 nm (Tabla 1, artículo 1), respectivamente; este resultado es concordante con la literatura [31]. En los difractogramas (Fig.4, artículo 1) no se observaron picos referentes al metal noble debido al bajo contenido de este en los catalizadores. Del mismo modo se analizaron las propiedades morfológicas por fisisorción de N₂ tal y como se indica en la Tabla 1 del artículo 1, dando como valores promedio de área superficial, volumen y tamaño de poro, 56 m²/g, 0,160 cm³/g y 11,5 nm, respectivamente. Estos valores promedio no presentan diferencias significativas considerando el error de la medición. Se observó que todos estos valores morfológicos asociados al soporte se mantuvieron prácticamente invariables para todas las muestras de estudio al depositar el Pt sobre el soporte de P25. A continuación, se realizó un análisis por UV-Vis y se comprobó que los valores del ancho de la banda prohibida (para este semiconductor de tipo indirecto) eran prácticamente constantes (~3,1 eV) (Tabla 1, artículo 1). Del espectro Uv-Vis (Fig.5, artículo 1) cabe destacar un pequeño hombro a aprox. 375 nm para la muestra P25-2.5Pt, que está casi ausente para el resto de las muestras. Éste parece indicar la presencia de una fracción de Pt oxidada. [249] Las propiedades ópticas (Fig.3, artículo 1) estudiadas para todas las muestras también presentaron comportamientos muy similares, al igual que las relaciones Ti/O obtenidas para todas las muestras por XPS y XEDS (fig. 6 y 8, artículo 1).

Para realizar un análisis completo de las propiedades físico-químicas del Pt se analizaron las muestras por microscopía (TEM) y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Con la técnica de microscopía (Fig.6, artículo 1) se confirmó la presencia de Pt en la superficie del óxido, con unos tamaños de partícula primaria similares para todas las muestras (tamaño promedio cercano a 1 nm) tal como se indica en la Tabla 2 del artículo 1, presentando una forma redonda cuasi esférica y estando dispersas en la superficie de los materiales. Esto significa que el método de preparación utilizado consigue unos tamaños de partícula del Pt uniformes para todas las muestras, mostrando además una distribución estrecha de tamaño de partícula (Fig.7, artículo 1) así como una dispersión buena (superior a 0,84), siendo las diferencias entre las

muestras bastante pequeñas. El tamaño de partícula del Pt, la morfología y las propiedades de separación de carga en la interfaz son aspectos importantes para proporcionar una alta actividad. Otro aspecto que es interesante conocer es el estado de oxidación del metal noble. Para ello se hizo uso de la técnica XPS (Fig.8, artículo 1), con la que se observó la presencia dominante de Pt con valencia cero para todas las muestras excepto para la P25-2,5Pt, que mostraba una cantidad significativa de Pt oxidado (por debajo de Pt(II)) [250]. Teniendo en cuenta que los resultados obtenidos por XPS concuerdan con los extraídos de los espectros de UV-Vis, se puede concluir que una parte importante del Pt se reduce en la serie de muestras al ir aumentando la relación platino:borohidruro sódico, haciendo que predomine el estado de valencia cero para el Pt, exceptuando la muestra P25-2,5Pt en la cual existe un estado parcialmente oxidado del Pt.

La combinación de los resultados obtenidos por todas las técnicas mencionadas, determina que la deposición del Pt mediante el método de reducción química se produce con una mínima perturbación en las propiedades físico-químicas del soporte P25 debido a la estabilidad estructural y morfológica que presenta este último, de manera que el soporte no se vio afectado por la deposición del metal noble para todas las muestras estudiadas. Además, este método permite obtener una alta dispersión del Pt con un tamaño de partícula promedio de 1 nm siendo este uniforme para todas las muestras y mostrando una buena distribución de tamaño de partícula. Se obtuvo además un estado de oxidación de Pt(0) dominante para la mayoría de las muestras.

Por otro lado, el análisis de la producción fotocatalítica de H₂ para las muestras P25-xPt, utilizando metanol como agente de sacrificio, mostró que el comportamiento de la serie es similar y que la velocidad de reacción tiene una gran dependencia de la relación metanol:agua, estando en este caso entre 1:9 y 9:1 (v/v). Además, los valores de velocidad de producción de H₂ obtenidos son comparables con las mejores velocidades que se encuentran en la literatura [28], [251]. De acuerdo con los resultados obtenidos, la muestra que dio mejores velocidades de producción de H₂ fue la P25-5Pt y el valor de velocidad de reacción máxima fue de 27,6 mmol/g·h para una relación metanol:agua (5:5) (Fig.10, artículo 1). Un parámetro que influye en la fotoactividad es la cantidad de Pt que hay en la superficie del soporte, como ya se ha

comentado con anterioridad; se observa una constancia del tamaño de partícula de Pt en la serie y por ello, a continuación, se puede estudiar el comportamiento químico de las muestras.

Para medir de forma cuantitativa el comportamiento químico de las muestras P25-Pt en la producción de H_2 se calculó la eficiencia cuántica verdadera η_q . Los valores de eficiencia cuántica verdadera medidos para la mejor muestra P25-5Pt con distintas relaciones metanol:agua indican que el Pt aumenta el rendimiento del P25 en 2 órdenes de magnitud (aproximadamente 100 veces). Entre las muestras que tienen Pt, los resultados obtenidos determinaron que ajustando la cantidad de $NaBH_4$ usada en su reducción se puede lograr un aumento en la eficiencia de un 250%, ya que según los datos que se muestran en la figura 11 del artículo 1 se obtuvo un valor máximo para la P25-5Pt de ca. 5.6% y un mínimo de 1,6% para la muestra P25-10Pt.

Por otro lado, se calculó también la eficiencia fotónica η_p por ser comúnmente empleada en la literatura. Este observable seguía la misma tendencia que la eficiencia cuántica verdadera; las tendencias de ambas son similares y difieren solo en detalles sutiles. La comparación de la eficiencia cuántica con la literatura es relativamente difícil, ya que la mayoría de los informes publicados previamente en la literatura sobre catalizadores de titania promovidos por metal que contienen Pt reportan sólo valores de eficiencia cuántica fotónica o aparente en UV [251], [252]. Se puede encontrar un número menor de informes con eficiencia cuántica verdadera para la producción de hidrógeno, no obstante hay algunos publicados sobre catalizadores basados en titania promovidos por Pt aunque solamente bajo excitación UV. En tales publicaciones los valores de eficiencia cuántica están alrededor del 5% [253], [254]. Bajo excitación de tipo luz solar solo encontramos datos para un material basado en nitruro de carbono, que muestra eficiencias cuánticas por debajo del 2% [255]. Estos datos indican que los sistemas aquí presentados son competitivos con los informes de la literatura, alcanzando una actividad significativa mediante un uso eficiente de los fotones especialmente en la muestra P25-5Pt.

Para interpretar los datos catalíticos, se llevó a cabo un estudio referente a la recombinación de carga mediante medidas de fotoluminiscencia. Los sólidos de Titania que aquí aparecen son semiconductores de banda prohibida indirectos (anatasa) o

directos (rutilo); en el primer caso la desexcitación radiativa es más difícil, pues requiere la participación de fonones. En ambos casos, sin embargo, se admite que los principales canales de desexcitación radiativa están relacionados con niveles electrónicos relacionados con defectos [256]. Al excitar las muestras con una longitud de onda de 365 nm se observó que todos los sólidos dieron una señal de fotoluminiscencia parecida, con un máximo de desexcitación a 450 nm (luz verde) [257] (Fig.14, artículo 1). El hecho de que las muestras tengan una morfología de metal noble similar podría justificar las modestas variaciones en estas medidas. La tendencia presentada aquí es distinta a la mostrada por la eficiencia cuántica, y por ello, la fotoluminiscencia ha demostrado que no hay una relación directa entre el manejo de carga que hace el sistema y los resultados catalíticos. Es decir, que el efecto del Pt para disminuir la recombinación de carga parece no ser el dominante para determinar la actividad dentro de la serie de muestras así que tiene que haber otros parámetros que influyan más en este aspecto.

Con el objetivo de analizar más a fondo el papel del Pt en la activación de la molécula de metanol se realizó un estudio de infrarrojo in situ de los fotocatalizadores P25-10Pt, P25-5Pt (Fig.12, artículo 1) y P25 (Fig.13, artículo 1), analizándolos a través de tres etapas para demostrar si, como algunos estudios indicaban, el factor limitante en la producción de H_2 estaba relacionado con la transformación del metanol en la superficie del catalizador [188], [258], [259].

En la primera etapa del experimento, en la que se realizó la adsorción del metanol en presencia de vapor de agua sin luz, se observó una coexistencia de especies metanol y metoxi presentes en ambos catalizadores, aunque el metoxi mostró más intensidad en la muestra P25-10Pt. Del mismo modo se observó la presencia de los grupos carboxilato, formiato y acetato, este tipo de productos no se sabe si evolucionan desde el metanol y/o de los residuos carbonosos que previamente existen en la superficie. Además, se observó también el desplazamiento del agua en la superficie producido por la adsorción de metanol/metoxi.

En la segunda etapa, en la que las muestras se encontraban bajo condiciones de iluminación en una mezcla metanol/agua, las especies metoxi aumentaron su cobertura relativa con respecto a las de metanol, aun así, ambas especies fueron

consumidas de forma progresiva en la superficie de los catalizadores con Pt mientras se producía CO₂ en la fase gas.

Tanto en las muestras de P25-Pt como en la de P25 sin Pt se observan restos de carboxilato, aunque se pueden apreciar diferencias en la producción de dichas especies, ya que, en la superficie del P25 sin Pt se observan pocos carboxilatos mientras que una mayor cantidad de estas especies es observada en las muestras con Pt. En lo referente a los dos catalizadores con Pt, cabe señalar que tanto en la muestra P25-5Pt como en la P25-10Pt se producen preferentemente formiatos, produciendo la P25-10Pt también acetato. Se puede decir que, lo que se observa claramente es una correlación entre la evolución del metanol que está adsorbido en el sólido para producir, según la literatura, posiblemente carboxilatos, y la evolución de estos con la posterior producción del CO₂ en la fase gas. Respecto a la obtención de especies libres de hidrógeno se encuentran diferencias entre las muestras con Pt y sin Pt, ya que, en las muestras de P25 con Pt se observa la existencia de especies CO y CO₂, mientras que en la muestra de P25 sin Pt no se observa CO pero sí CO₂.

Según la literatura de catálisis térmica [50], [256], [258]–[260], hay tres moléculas generadas partiendo de metanol que podrían llevar a la generación del CO:

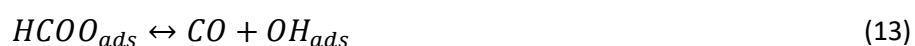
1) Descarbonilación del formaldehído.



2) Deshidratación del ácido fórmico.



3) Descomposición del metil formiato.



De entre las tres rutas planteadas por la catálisis clásica, no se puede afirmar con seguridad cuál es la molécula que en este caso genera el CO. El formaldehído, el ácido fórmico y el metil formiato son tres productos de reacción que se pueden obtener en la oxidación del metanol al ser atacado por los huecos mediante fotocatalisis, esto se ha demostrado en el artículo 3 de esta tesis. Sin embargo, la presencia de aldehídos no ha sido detectada para ninguno de los catalizadores estudiados en este artículo por el IR, por tanto, esta no sería la ruta probable en nuestro caso. Como se ha comentado anteriormente, en las muestras de P25-Pt se ha observado la presencia de formiatos y como por IR no somos capaces de saber cuál es la especie exacta que evoluciona hasta CO, éste podría venir tanto del ácido fórmico como del metil formiato. Aunque en este estudio no se ha detectado el metil formiato como tal, si que hay otros estudios que indican que es probable que haya metil formiato [208].

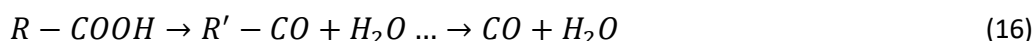
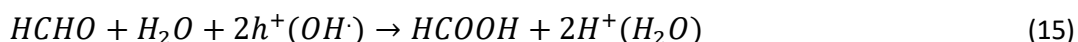
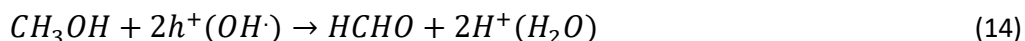
Tras observar la formación de CO por IR, aquí se han planteado dos posibles interpretaciones:

- 1) Que la obtención del CO fuera por descomposición del formiato por un mecanismo ácido-base sobre la superficie libre de la titania, adsorbiéndose finalmente el CO sobre el Pt.
- 2) Que en presencia de la interfaz P25/Pt alguno de los formiatos que se encuentra en la interfaz tenga una activación mucho más eficiente para evolucionar hasta CO que inmediatamente se ve adsorbido sobre el Pt, tal como esquemáticamente se presenta en la (Ec.16).

La hipótesis 1 parece poco probable porque no vemos CO sobre la titania en ninguno de los catalizadores (ausencia de señales sobre $2175\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$ en las (Fig.12 y 13, artículo 1) y deberíamos de verlo en caso de que estuviera, del mismo modo que tampoco se ve CO en la fase gas. Además, la muestra que forma más formiatos es la P25-10Pt que es la menos activa, lo que demuestra que, al no correlacionarse con la actividad, la mayoría de los formiatos que estamos viendo por IR son espectadores. De este modo, la hipótesis 2 parece más plausible. Por tanto, se sugiere que son los carboxilatos que están cerca de la interfaz con el Pt son los que evolucionan a CO y posteriormente a CO₂. Este sería el motivo por el que no se observa CO en la muestra de P25 sin Pt.

Aquí se demuestra que, aunque los fragmentos de metanol estén inicialmente sobre la titania y ésta puede activarlos, tiene que existir un centro en la interfaz de tal manera que allí una molécula orgánica se fragmenta. Cuando esto ocurre se produce CO que aparece adsorbido sobre el Pt. Por tanto, aunque la titania por sí sola es capaz de activar las moléculas de carbono iniciales, lo hace con una velocidad de reacción pequeña respecto a la que se observa con la presencia de Pt. Estos hechos parecen indicar que ni la titania por sí sola ni el Pt por sí solo corresponderían a un sistema eficiente, sino que posiblemente esto ocurre a través de la interacción en la interfaz metal-soporte. Esto es, hay un sistema bifuncional donde tanto el soporte como el metal están trabajando sinérgicamente a través de un mecanismo de etapas para activar de forma eficiente a los carboxilatos y que la velocidad de hidrógeno se optimice. De esta forma, se puede decir que solo conjuntamente el P25 con el Pt son capaces de evolucionar para generar finalmente H₂.

Aunque es difícil aclarar completamente el mecanismo de oxidación del metanol bajo irradiación, se propone a continuación la transformación paso a paso del metanol en base a nuestros datos, así como a las contribuciones de varios autores [21]:



Como anteriormente se ha sugerido que el CO podría formarse a partir de un formiato, sin poder especificar cuál sería la especie exacta. Por ello la (Ec.16) se ha expresado de una forma genérica. En dicha ecuación se define para el ácido fórmico R= H mientras que para el metil formiato R=CH₃. Como se observa en la (Ec.16) finalmente se obtiene CO, aunque por el momento no se ha estudiado cómo se llega al CO parece que se

produce un proceso de descarbonilación no conocido, pero lo que está claro es que el CO es detectado en el IR exclusivamente sobre el Pt.

Por otra parte, no es fácil saber si son OH^- o H^+ los que reaccionan directamente con el alcohol y los productos subsiguientes (Ec.14, 15), lo que sí que parece que está más claro, según señalan algunos autores, es que los H^+ producidos tienen relación directa con el alcohol [188]. Queda demostrado por lo anterior que el acoplamiento de protones no es relevante cinéticamente en este caso y además hay que tener en cuenta que los protones que van a producir H_2 salen de distintas etapas del proceso de oxidación del metanol. Por ello, hay trabajos que sugieren que la velocidad de reacción tiene que depender de algún modo de la reacción de los fragmentos carbonosos, y por consiguiente, el paso limitante en la transformación del metanol tendría que ver con la interfaz [188].

Un aspecto que cabe destacar es que el CO formado aquí y adsorbido sobre el Pt no envenena al Pt como sucede en muchos casos, sino que es eficientemente eliminado y se transforma en CO_2 . El hecho de que aquí no sea un veneno para el Pt cuando normalmente lo es lo es en concentraciones por encima de 10-100 ppm, parece ser debido a que no solo está siendo adsorbido eficientemente por el Pt, sino que reacciona subsiguientemente con algo que está en la interfaz; posiblemente, es atacado en ésta por radicales OH y acaba formando CO_2 que libera el centro de adsorción sobre el Pt, tal como se esquematiza en la Figura 12. Este hecho junto con la correlación de señales observadas para las muestras de P25-Pt en las que a la vez que la señal de CO decrece la señal de CO_2 aumenta (Fig. 12, artículo 1), parecen indicar que la evolución de CO a CO_2 tiene que ser una reacción de tipo “water gas shift” (reacción de desplazamiento de agua) inducida por la luz (Fig.12).

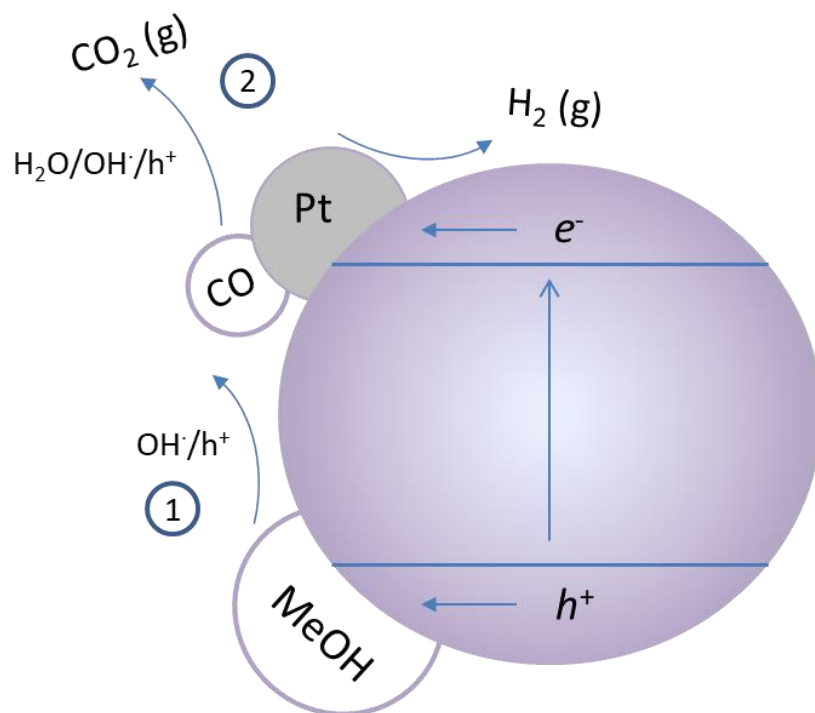
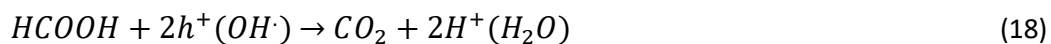


Figura 12. Esquema del proceso de producción de CO_2 sobre un fotocatalizador P25/Pt en dos pasos; 1) Oxidación del alcohol hasta CO que queda adsorbido sobre el Pt 2) Transformación del CO en CO_2 a través de una reacción tipo “water gas shift”.

No se tienen suficientes datos como para saber con exactitud lo que ocurre en este paso pero en base a los datos de la literatura y a las especies que se sabe que hay en el medio de reacción, se proponen varias reacciones que podrían ocurrir [21]:



La (Ec.18) es la que esta propuesta en la literatura [21] pero dado que parece bastante claro que la reacción que tiene lugar es la de tipo “water gas shift” esta primera reacción tiene que ser minoritaria en sistemas Pt-P25. Anteriormente se ha comentado que para la muestra de P25 sin Pt sí que se ve algo de CO₂, lo cual podría indicar que el mecanismo seguido para dar CO₂ cuando no hay Pt podría ser el de la (Ec.18). Las (Ec.20) y (Ec.21) son dos formas de expresar la “water gas shift” inducida por luz, en la que el CO para pasar a CO₂ necesita un agente oxidante, que bien podrían ser OH⁻, h⁺ u otro derivado de H₂O. Probablemente el CO, inicialmente adsorbido sobre el metal, se aproxima a la interfaz metal:óxido para reaccionar con un radical OH y formar así el segundo enlace C-O.

Justamente en la evolución del CO y del CO₂ es donde se encuentran las principales diferencias entre la muestra P25-5Pt y la P25-10Pt. A pesar de que tienen un mecanismo catalítico similar para producir los óxidos de carbono a partir de fracciones activadas del metanol, la conversión del CO en CO₂ es más eficiente en el fotocatalizador P25-5Pt, que es el más activo. La justificación de por qué existe esta diferencia entre la muestra P25-5Pt y la P25-10Pt no es conocida, pero especulativamente se puede decir que, como se ha visto anteriormente prácticamente se tiene el mismo tipo de sistema (propiedades químico-físicas muy similares) en cuanto al soporte solo y al Pt solo, por ello debe de haber algo en la interfaz que es diferente. Aunque se observa que el Pt⁰ es dominante en ambas muestras, en el caso del catalizador P25-5Pt se añade menos agente reductor (según el XPS, cuanto menos borohidruro hay más Pt oxidado hay) de tal modo que en esta muestra puede que el Pt no llegara a reducirse del todo, es decir, que se forme Pt parcialmente oxidado en la interfaz, ya que a los átomos del metal que están en contacto con los aniones del óxido puede que les cueste un poco más reducirse. Si bien poco probable puede que también dependa de las variaciones del pH en la etapa de síntesis, basado en la observación hecha en el laboratorio, de que en el método de preparación hay un ligero cambio de pH, que es menor de 0,5 unidades desde pH neutro inicial; esto podría hacer que quede algún átomo de oxígeno en contacto con el Pt en la interfaz y/o haya cambios en los hidroxilos de la titania en las cercanías del Pt. La especie de oxígeno

facilitaría la descomposición del carboxilato y/o facilitaría la posterior conversión a través de la reacción tipo “water gas shift”.

Ya en la última etapa del estudio, donde las muestras se encontraban bajo la misma mezcla de reacción en oscuridad, las especies que había en la superficie del P25, como son metoxi y carboxilato, no se vieron muy afectadas bajo las condiciones sin luz que finalizan el experimento. En cuanto a la evolución del CO, al mostrar espectros diferencia se ha observado la disminución progresiva de la señal de CO en reacción llegando a obtener señales de CO relativamente débiles en condiciones de oscuridad posteriores a la reacción sin un aumento significativo del CO.

Por tanto, las diferencias entre las muestras parecen estar en cómo la carga que recibe el Pt es utilizada por el catalizador en la interfaz metal-soporte. El Pt tiene un papel importante en la activación de la molécula de metanol, produciendo óxido(s) de carbono a partir de restos de tipo carboxilato, independientemente de que el metanol pueda activarse inicialmente en la superficie del P25. Lo que es evidente aquí es que el Pt tiene un efecto crítico en la producción de CO₂ a partir de restos de carboxilato, produciendo así el máximo H₂ a partir de la molécula de metanol.

A modo de conclusión, el esquema de reacciones que se acaba de discutir justifica los hechos fundamentales del estudio IR que son:

1. El metanol (o el metoxi) reaccionan con los huecos de manera que estas moléculas que están mayormente sobre la P25 se fragmentan a través de la oxidación generando especies carboxilato, las cuales evolucionan a CO.
2. El CO producido se adsorbe sobre el Pt sin actuar como un veneno para él, ya que una parte importante del CO que es relativamente lábil se transforma en CO₂ a través de una reacción de tipo “water gas shift” con especies continentales de oxígeno.
3. Existe una relación directa entre la eliminación del metoxi de la superficie del titanio, la generación de carboxilatos y evolución a CO, el posterior consumo de CO y producción de CO₂. De manera que cuanto más CO₂ se produce más H₂ hay en el sistema.

De todo ello se interpreta que existe un mecanismo bifuncional en el que alguno de los fragmentos de carbono clave está siendo manejado simultáneamente por el soporte y el metal en la interfaz de tal manera que finalmente aparece CO sobre el Pt pero a su vez este se transforma eficientemente en CO₂. La interacción del metal noble con el soporte proporciona una activación más eficiente del alcohol, aumentando así la actividad con respecto a la muestra de P25 sin Pt y maximizando la producción de H₂ en la reacción. Este estudio de IR, por lo tanto, muestra que la transformación paso a paso del metanol tiene como paso cinético relevante la transformación de especies tipo carboxilato (en nuestras muestras más activas formiato) en especies de carbono sin hidrógeno con la aparente participación de especies OH en los sitios activos de la interfaz P25/Pt.

El presente estudio determinó que se puede obtener un aumento significativo en la eficiencia cuántica verdadera (250%) al adicionarle el Pt a un sistema, aun teniendo las mismas propiedades en la fase metálica, controlando la interacción con el soporte y la forma en que esto afecta a la fotoactivación del agente de sacrificio. El papel crítico de la interfaz soporte-metal fue sugerido por los datos de IR, ya que estos datos muestran que hay moléculas que trabajan en la interfaz. Se observó una correlación razonable entre la eficiencia de la transformación de las especies carboxilato relacionadas con metanol en dióxido de carbono, y la actividad superficial del platino para transformar el alcohol y dar moléculas que contienen carbono libres de hidrógeno.

- Análisis del artículo 2 (Appl. Catal. B: Environmental 216 (2017) 133–145)

En el artículo antes analizado, el sistema TiO₂-Pt se ha utilizado solamente bajo luz UV debido a la ya comentada limitada absorción del TiO₂ en este rango del espectro. Sin embargo, el interés general se encuentra en emplear estos sistemas bajo luz solar, ya que, debido al impacto ambiental negativo derivado del uso de los combustibles fósiles junto con su progresivo agotamiento y al incremento del consumo mundial de energía, la energía solar se ha convertido en un recurso de energía renovable de gran importancia para satisfacer las demandas futuras de energía bajo las reglas de la sostenibilidad y superar así los problemas ambientales derivados de los procesos

tradicionales de producción de energía basados en combustibles fósiles. Por tanto, el aprovechamiento de la mayor fracción posible de la luz solar para la excitación de los procesos fotocatalíticos es interesante desde el punto de vista medioambiental [14].

El TiO_2 -anatasa es la estructura dominante empleada para las aplicaciones de la luz solar principalmente debido a sus propiedades de manejo de las cargas fotogeneradas, tal como ya se ha explicado en la introducción. Para ampliar la extensión del espectro de absorción de luz a la región visible en el TiO_2 hay que modificar las características electrónicas del sistema, por ello se han llevado a cabo distintos estudios de investigación en las últimas décadas. Un número notable de los estudios consideran que para mejorar la absorción óptica y el rendimiento fotocatalítico del TiO_2 la mejor opción es la modificación de anatasa por dopaje con cationes y/o aniones.

El dopaje puede conducir, dependiendo del elemento introducido y de su concentración, a la presencia de estados electrónicos localizados en mitad de la banda prohibida o a la creación de estados electrónicos deslocalizados en forma de banda, que se puede superponer a la de valencia o a la de conducción disminuyendo la banda prohibida; ello depende de las cantidades de dopaje, según sea por debajo o por encima de aprox. el 5% de átomos, respectivamente. Esto tiene consecuencias sobre las propiedades de absorción de la luz, pudiendo generarse de este modo fotosistemas valiosos impulsados por la luz solar [31], [60], [61], [261]. Las investigaciones encontradas en la literatura sobre el proceso de dopaje de TiO_2 -anatasa bajo luz ultravioleta y visible utilizando diferentes cationes, mostraron una actividad creciente con respecto a los sistemas de referencia de titania. Sin embargo, también existen una serie de variables estructurales y electrónicas involucradas en la modulación de la fotoactividad de la anatasa en presencia de especies dopantes, como son el nivel de dopaje, estado del dopante en la red y superficie/bulk, configuración electrónica d, intensidad de la luz y otras variables físico-químicas [31].

El catión de dopado elegido en este estudio fue el Niobio, que por lo que se muestra en la literatura tiene tendencia a entrar en la estructura y ocupar una posición de sustitución, de manera que el Nb y/o los defectos generados para mantener la electroneutralidad de carga, ya sean vacantes catiónicas u oxígenos adicionales, pueden producir estados electrónicos localizados en la banda prohibida sin modificar

la amplitud de dicha banda. Se escogió este elemento tras probar una serie de cationes conocidos por mejorar la actividad catalítica (Mo, W, Zr, etc.), siendo el Nb el que mejores velocidades de reacción dio. Por consiguiente, el objetivo principal de este segundo estudio ha sido optimizar el uso del sistema TiO_2 -Pt bajo luz solar a través del dopaje con Nb y ver cómo influye dicho catión tanto en la interfaz como en la superficie del óxido mismo.

En este estudio no se utilizó el producto comercial P25 del anterior, sino que, para poder controlar dicho dopaje, se realizó en el laboratorio la síntesis de la titania dopada con cantidades variables de Nb mediante el método de microemulsión inversa, utilizando una microemulsión con una disolución acuosa de una sal de Nb a la cual se añadió alcóxido de titanio; tras su calcinación, al material sólido así preparado se le añadió el Pt utilizando el mismo método de deposición que en el sistema P25-Pt, usando la relación platino:borohidruro (1:5). Tanto en el artículo anterior como en otros con titania realizados en el laboratorio[262] se demostró que esta es la relación óptima para la deposición del Pt sobre óxidos de titanio.

Se utilizaron diferentes técnicas para caracterizar las muestras y demostrar que las fases de Pt y anatasa muestran características físico-químicas bastante similares a las esperadas. Así, los resultados de la caracterización del soporte de las muestras por DRX demostraron que tanto las muestras con Pt como las referencias sin Pt estaban compuestas por fase anatasa únicamente. La DRX no observó señal de Pt debido al limitado contenido de este en las muestras. Al igual que en el sistema P25-Pt aquí también se observó poca variación en los difractogramas (Fig.3, artículo 2), en este caso se obtuvo, a partir de éstos, un tamaño de partícula primario promedio para anatasa de 12,4 nm (Tabla 1, artículo 2). De acuerdo con la pequeña variación observada en los resultados de DRX, se puede decir que el dopado con niobio no modifica el tamaño de partícula del TiO_2 y el proceso de deposición del Pt tampoco altera de manera importante la estructura del TiO_2 . En cuanto al área superficial, se encontraron diferencias menores al 10%, mostrando una tendencia en la que el área superficial va disminuyendo a medida que se aumenta la cantidad de Nb en las muestras tal como se observa en la Tabla 1 del artículo 2 (entre 85,2 y 72,5 m^2/g). De igual manera, los tamaños y volúmenes de poro también presentaron valores similares

para todas las muestras con unos valores promedio de 5,15 nm y 0,119 cm³/g (Tabla 1, artículo 2), respectivamente.

En los espectros de UV-Vis (Fig.4, artículo 2) se pudo apreciar que el espectro está dominado por la variación en el coeficiente de absorción típica de la anatasa, con un borde de absorción sobre 380 nm. El valor de banda prohibida que presenta el TiO₂ anatasa es de 3,18 eV (Tabla 1, artículo 2), y en el resto de la serie de muestras con Pt los valores de banda prohibida obtenidos han sido de aprox. 3,16 eV. Esta similitud es debida a que el componente mayoritario TiO₂ domina las propiedades ópticas del sistema. Los parámetros morfológicos junto con los espectros de UV-Vis demuestran que se observan unas propiedades estructurales y morfológicas constantes para todas las muestras. De este modo, se puede decir que la inclusión del Nb, y los defectos que le acompañan para compensar la electroneutralidad, no modifican la banda prohibida de la anatasa; pero probablemente crean unos estados localizados que hacen que el sistema pueda absorber luz visible tal como se ve en los espectros para longitudes de onda mayores. Este efecto se hace más significativo a medida que se va aumentando la cantidad de Nb en las muestras, y se refuerza en presencia de Pt.

Para completar el análisis de la fase anatasa, se utilizaron las técnicas de XPS y TEM. Mediante el XPS (Fig.5, artículo 2) se consiguieron ver los estados de oxidación dominantes de los elementos metálicos de las muestras, como son el Ti⁴⁺ y el Nb⁵⁺, compensándose la carga de éste en el sistema con vacantes catiónicas o exceso de oxígeno en posición intersticial [72]. Cabe señalar que el Nb⁵⁺ parece presentar una distribución heterogénea en las nanopartículas de anatasa, con un gradiente de concentración con un máximo en el bulk, al menos en las muestras con mayor contenido en Nb, según lo sugerido por la relación Nb/Ti detectada por XPS (Tabla S2, artículo 2). Esta tendencia a estar en el bulk se ve solo claramente a partir de la muestra 0,05NbTi. Se realizaron análisis por microscopía electrónica utilizando XEDS (Figs. 6 y S6, artículo 2) para analizar la distribución del Nb y del Pt en las muestras, observando partículas metálicas de Pt con forma redondeada dispersas en partículas de anatasa con bordes irregulares, mostrando además una distribución más heterogénea del Nb en la fase del óxido al ir aumentando el contenido de Nb. Las relaciones medias de Nb/Ti obtenidas, 0,023, 0,050 y 0,081 para, respectivamente, las

muestras 0,025NbTi/Pt, 0,05NbTi/Pt, y 0,075NbTi/Pt, se ajustaban razonablemente bien con los valores teóricos. La combinación de estos resultados con los de XPS lleva nuevamente a decir que en efecto hay un gradiente de contenido de Nb dentro de las partículas de anatasa. Tal gradiente de concentración no es obvio para muestras que tienen una relación Nb:Ti 0,05:0,95.

Con el objetivo de acabar de conocer y estudiar todos los aspectos referentes al Nb, se utilizó espectroscopia Raman para corroborar la presencia del Nb en la estructura (Figura S5, artículo 2). Con esta técnica se confirmó que no se detecta una cantidad significativa de Nb en la superficie, reforzando la idea comentada anteriormente de que hay una distribución heterogénea de Nb en las partículas anatasa para todas las muestras. Hay que considerar que el Nb tiende a favorecer la formación de enlaces homocatiónicos (Nb-O-Nb), que se ubican en el bulk y que son probablemente responsables de la absorción detectada en el rango visible del espectro UV-Vis, frente a enlaces heterocatiónicos (Nb-O-Ti), aspecto que resulta de interés para este sistema [4].

En lo referente al Pt con las imágenes del TEM se pudo observar la distribución del tamaño de partícula del metal noble, que parece ser bastante uniforme (Fig.7, artículo 2), con un valor de dispersión para todas las muestras cercano a 0,84. Las partículas de Pt fueron identificadas mediante TEM y XEDS, observando un tamaño de partícula primario promedio para el Pt bastante limitado entre 1,2 y 1,5 nm (Fig.7, artículo 2). Tras observar estos resultados se puede decir que se ha obtenido un buen control del tamaño de partícula del Pt con el uso de una atmósfera inerte (N₂) en la preparación [25], [28], [247]. De los resultados de XPS se concluye la presencia dominante de Pt⁰ metálico para todas las muestras.

Para analizar la producción fotocatalítica de hidrógeno se realizaron experimentos con las muestras en un líquido con una relación metanol:agua (3:7), bajo luz Uv y visible. Esta relación se escoge en base a los resultados del artículo 1, ya que permite la obtención de unas velocidades de reacción máximas. La muestra que mostró mejores velocidades de producción de hidrógeno fue la 0,025NbTi/Pt, tanto para UV como para Vis con unos valores de velocidad de producción de H₂ de 8 y 5,5 mmol/g·h (Fig.8, artículo 2), respectivamente. Se puede observar que, como se mencionó, las muestras

presentan diferencias bastante limitadas en las propiedades del metal noble y particularmente en su tamaño de partícula primario. Cabe decir que el uso del Nb para promover la producción de H_2 está poco estudiado, sin embargo, aquí se demuestra que el dopaje con Nb puede controlar la respuesta química de las muestras, haciendo que aumente su actividad en comparación con las muestras de referencia (esto para dopajes <7,5%); esta mejora es mayor bajo luz visible que bajo luz UV. Probablemente, el Nb genera efectos tanto positivos como negativos en la fotoactividad, ya que por un lado modifica las propiedades ópticas y/o superficiales de una manera potencialmente favorable para la fotoactividad, pero por otro lado puede haber un aumento de la probabilidad de recombinación de carga al ir aumentando el contenido del dopante. Este último efecto, sin embargo, no parece ser importante a la vista de los resultados de fotoluminiscencia que se comentan más abajo.

Como ya se ha comentado tras observar los resultados de las velocidades de reacción, el dopaje con Nb lleva a una actividad máxima para la muestra de 0,025NbTi/Pt independientemente del tipo de radiación utilizada, ya que la tendencia en las velocidades de reacción es parecida para ambas condiciones de iluminación. Sin embargo, sí que se observa que el rendimiento relativo de las muestras bajo luz visible con respecto a UV aumenta al aumentar el contenido de Nb (Fig. 8, artículo 2). Por ello podemos decir que sí que existen algunas diferencias entre las condiciones de iluminación que se analizaron usando el parámetro de eficiencia.

Si se quiere estudiar la actividad fotocatalítica teniendo en cuenta la absorción de luz y su interacción con el catalizador (partes relevantes en todo proceso fotocatalítico), se necesita determinar la eficiencia cuántica. Al calcular este parámetro se observó una tendencia similar a la de las velocidades de reacción, donde el máximo para ambas condiciones de iluminación vuelve a ser para la muestra 0,025NbTi/Pt. A continuación, para completar la caracterización catalítica se analizó la eficiencia cuántica de la mejor muestra (0,025NbTi/Pt) bajo distintas condiciones de reacción mediante gráficos de contorno (Fig.10, artículo 2). De este modo se obtuvieron unas condiciones óptimas (de relación metanol:agua, intensidad de luz y concentración de la muestra) para unos valores de eficiencia cuántica estudiados mediante un diseño factorial de tres variables con tres valores. Valores máximos de 6,5% y 3,0% para Uv y Vis

respectivamente, se obtuvieron. Como el objetivo final de estos estudios es el máximo aprovechamiento de la luz solar por estos sistemas, se estimó la eficiencia cuántica de la mejor muestra para un espectro solar estándar AM1.5, resultando un valor de eficiencia cuántica máxima de aprox. 3,5%, siendo este valor mayor que los obtenidos por otros fotocatalizadores como son los materiales de nitruro de carbono con Pt [255].

Se analizó la influencia del posible problema de la recombinación de carga inducida por el dopante Nb. Esto se hizo mediante estudios de fotoluminiscencia de los materiales bajo excitación Uv (320 nm) y visible (450 nm) que se pueden observar en la Figura 11 del artículo 2. Tras la realización de las medidas, los resultados en los que se observaron solo pequeñas diferencias con respecto a la muestra de referencia sin dopar llevan a pensar que no hay una tendencia consistente importante en función del contenido de Nb; para pequeñas cantidades de Nb la fotoluminiscencia aumenta algo, lo que indicaría que el Nb favorece la recombinación radiativa, mientras que para concentraciones mayores es posible que el dopante estimule más la recombinación no radiativa. Ambos efectos, sin embargo, son pequeños. De manera que, no se observa que haya una relación directa entre el efecto del Nb en la recombinación de carga y la actividad. Es cierto que el Nb altera el comportamiento de la titania pura, pero la recombinación inducida por él no parece ser el principal factor que determina el comportamiento de la eficiencia cuántica en la serie de muestras. Es decir, el Nb puede tener efecto en la recombinación, que es importante en estos catalizadores; ahora bien, el comportamiento de la serie no está dominado por las diferencias en el control de la recombinación de carga entre catalizadores de la serie. Es importante señalar que, aunque el óptimo encontrado para 0,025NbTi/Pt puede indicar que las pérdidas de recombinación son apreciables, los estados electrónicos inducidos por el Nb que son responsables de la absorción en luz visible, son activos y generan química según demuestran los valores de eficiencia cuántica.

Se sugiere que la presencia de Nb en la superficie o cerca de las regiones superficiales puede alterar el número de especies portadoras de carga o sus propiedades, siendo estas especies de suma importancia para la producción de hidrógeno, ya que son las implicadas en el ataque a la molécula de sacrificio (h^+ o radicales OH^\cdot) o en la

conversión de los H^+ en H_2 (e^-). Para demostrar que esto es posible se ha estudiado la formación de los radicales en superficie utilizando la técnica de EPR y el atrapador de radicales DMPO. Se realizaron medidas bajo luz Uv y visible (Fig.12, artículo 2) de dos tipos de suspensiones, por un lado, una con agua, fotocatalizador y DMPO, captando esta última molécula en este caso radicales OH^\cdot , y por otro, otra con metanol, fotocatalizador y DMPO, capturándose en este caso principalmente radicales OOH lo que indica que los radicales OH reaccionan bien con el metanol. [263]–[266]. De los resultados obtenidos se puede decir que el número de radicales OH sigue las tendencias de actividad. La muestra $0,025NbTi/Pt$ presenta para ambos tipos de radicales valores más altos que la muestra Ti/Pt (Tabla 2, artículo 2) y también una relación más alta de visible respecto al Uv para la velocidad de producción de radicales tipo OH en comparación con la de la muestra de Ti/Pt .

Estos resultados parecen indicar que el Nb mejora el transporte de carga haciendo que las especies portadoras de carga (huecos o especies relacionadas con huecos) lleguen a la superficie del catalizador más eficientemente, así estas cargas generadas evolucionan en la superficie para producir los radicales adecuados para generar una mejor actividad tanto en UV como en Visible. Es por esto que se generan más radicales OH^\cdot y más sitios activos, transformando la molécula de sacrificio y facilitando la generación de H_2 en el proceso de acuerdo con las reacciones (6)-(10) dadas anteriormente. Así, la molécula de metanol se activa de una forma mucho mayor en la superficie del óxido a través de los huecos gracias al Nb, que facilita la absorción de fotones en el visible tal como se ha discutido anteriormente.

Siguiendo con el estudio de la superficie se realizó un estudio infrarrojo in situ de la fototransformación del alcohol para todas las condiciones de iluminación y las muestras Ti/Pt y $0.025NbTi/Pt$ (Fig.5, artículo 3). Se muestran los resultados correspondientes a UV porque en el Visible era muy similar, solo que las señales eran un poco más débiles. Tras analizar los resultados obtenidos para las dos muestras con metanol, de su comparación en la primera etapa se puede decir que para el caso del metanol se observó la existencia de especies metanol y metoxi, encontrándose con mayor intensidad en ambas muestras la especie de metanol que la de metoxi. También se pudieron observar otras especies como carboxilato y/o carbonato. En condiciones

de reacción (bajo iluminación) todas las especies adsorbidas (alcohol y alcoxi) fueron consumidas y/o desorbidas de la superficie de las muestras. Se observó la formación de especies carbonilo (formaldehído) y carboxilato, especialmente formiato. Al contrario que en el artículo 1, aquí no se ha detectado CO adsorbido sobre el Pt, por lo tanto se propone un mecanismo de oxidación distinto para el metanol. La evolución del alcohol parece proceder a través de un mecanismo de pasos consecutivos mediante el ataque de huecos: alcohol (alcoxi) \rightarrow aldehído (carbonilo) \rightarrow ácido (carboxilato), sin progresar desde esta última molécula. Tal mecanismo ha sido propuesto previamente por varios autores [21]. En nuestro caso, se descarta las hipótesis que sugieren la evolución de formiatos para producir hidrógeno como paso limitante, ya que el producto principal para ambas muestras generado a partir del metanol es el ácido fórmico, que proviene de las especies formiato.

Se ha observado que a diferencia de la serie de P25 para el caso de las muestras de TiO_2 anatasa con Pt y Nb no se ha generado ni CO ni CO_2 . Aunque no se tiene una explicación clara sobre por qué ocurre esto, se puede plantear a modo de hipótesis que esto podría estar relacionado con:

1. Los huecos en el rutilo tengan más capacidad oxidante que en la anatasa pura.
2. Se consiga separar mejor las cargas en el P25, de manera que al tener más huecos en la fase anatasa se acumule más capacidad oxidante y de ese modo se consiga oxidar más profundamente el metanol.
3. En la fase anatasa de nuestras muestras falte algún sitio activo, ya que al ser una cadena de reacciones hay diferentes sitios activos y el hecho de que falte alguno de ellos podría hacer que no vaya hasta CO_2 la oxidación.

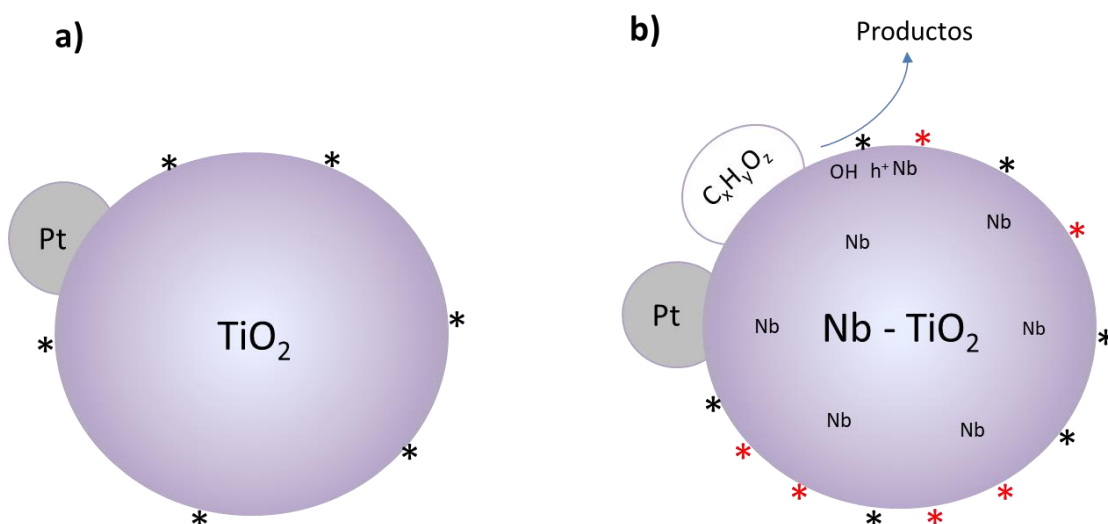


Figura 13. Comparación de la cantidad de sitios activos que hay en un fotocatalizador de a) TiO_2/Pt y b) $\text{Nb-TiO}_2/\text{Pt}$, generándose una mayor cantidad de estos en la opción b) debido a la presencia de Nb.

A modo de conclusión, como se observa en la Figura 13, se puede decir que el efecto del Nb en este estudio actúa principalmente a través de la creación de nuevos sitios activos en la superficie de la anatasa que transforman químicamente la molécula de sacrificio de una forma similar al caso del material anatasa de referencia sin Nb. La presencia de Nb en los materiales hace que estos sean fotoactivos bajo iluminación UV y Visible, haciendo que los fotocatalizadores de TiO_2 con Nb (Fig.13b) funcionen mejor que la correspondiente referencia de TiO_2 (Fig.13a) obteniéndose un máximo para un contenido de 2,5% molar de Nb. Aunque el Nb influye en la recombinación de las cargas fotogeneradas, hay que concluir, sin embargo, que el proceso de recombinación de esas cargas no determina el comportamiento de la serie, y, por tanto, no tiene que ver directamente con el aumento en la actividad ni con la mejora en la eficiencia, pues no hay cambios importantes en la fotoluminiscencia. La eficiencia mejorada más bien dependería críticamente de la modificación de la superficie por el Nb para promover la transformación de la molécula de sacrificio. Se puede proponer que el Nb tiene un rol dominante en la superficie, manejando las cargas generadas por la luz UV o visible, siendo de especial importancia el Nb que hay en la superficie para potenciar una mejor interacción química.

- Análisis del artículo 3 (Molec. Catal. 446 (2018) 88–97)

En los dos anteriores artículos se ha realizado un proceso de foto-reformado de alcoholes haciendo uso de un único alcohol, el metanol. Sin embargo, en este último estudio se ha querido hacer una comparación entre diferentes alcoholes para ver cómo afectan los factores termodinámicos o cinéticos a la eficiencia cuántica. En los procesos de foto-reformado se busca utilizar moléculas derivadas de la biomasa como agentes de sacrificio para mejorar la separación del par electrón-hueco y la eficiencia del proceso de producción de H_2 . Es interesante el uso de este tipo de procesos porque no tiene lugar la emisión global neta de CO_2 (éste fue antes extraído de la atmósfera), es decir, se consigue obtener energía mediante un proceso “verde”.

En la literatura se han utilizado diferentes alcoholes para la producción de hidrógeno con TiO_2 -Pt como fotocatalizador, entre los que se encuentran el metanol, etanol, glicerol, 2-propanol, butanol, 1,2-etanodiol y 1,2-propanodiol [28], [221], [267], para procesos de foto-reformado y deshidrogenación. De los bio-alcoholes que han sido probados, aquellos que tienen al menos un átomo de hidrógeno unido a un carbono en la posición alfa son los que han dado mayores velocidades de reacción en el proceso de foto-reformado, por ello los agentes de sacrificio utilizados en este trabajo han sido el metanol, etanol y 2-propanol. De entre todos los bio-alcoholes, el metanol es el que se emplea con mayor frecuencia, debido principalmente a su simplicidad estructural y a que se puede considerar como una fuente de hidrógeno adecuada ya que contiene una relación bastante alta de hidrógeno a carbono (4:1). Además, se han observado con él altas velocidades de producción de hidrógeno, por todo ello se considera la molécula modelo para la reacción de producción de H_2 fotocatalítica. El bio-etanol también se ha estudiado ampliamente, ya que es solo un poco más complejo que el metanol y además se puede producir a gran escala a partir de biomasa renovable. Respecto al 2-propanol no hay muchos estudios reportados en la bibliografía sobre producción de H_2 utilizando este alcohol, no obstante, según datos recogidos por algunos autores el isopropanol es un alcohol adecuado para realizar este tipo de reacciones, ya que consigue obtener unas velocidades de reacción significativas[14], [188], [221].

En el artículo 3 se empleó la mejor muestra del estudio anterior, es decir, la 0,025NbTi/Pt (0.5% de Pt en peso) y su muestra de referencia Ti/Pt sin niobio, además se utilizaron distintos alcoholes como agentes de sacrificio utilizando una relación alcohol:agua (3:7) bajo luz Uv y visible, para posteriormente hacer una comparación de los resultados y así encontrar qué parámetro condiciona la actividad en estos sistemas fotocatalíticos. De los resultados de caracterización de las técnicas de DRX, UV-Vis, BET, (Fig.3 y Tabla 1, artículo 3) se puede decir que las muestras, como ya se vio en el artículo 2, presentan únicamente fase anatasa con valores similares tanto de propiedades morfológicas como de banda prohibida. El análisis físico-químico de las muestras se completó una vez más con las técnicas de XPS y microscopía. Para ambas muestras el tamaño de cristal primario del Pt es de aprox. 1,3 Å, además por XPS se sacó la relación de superficie Nb/Ti (0,023:0,977) muy similar a la nominal.

Del mismo modo que en los estudios anteriores, el rendimiento catalítico se midió a través de la velocidad de reacción y de la eficiencia cuántica verdadera. El comportamiento paralelo de ambos indica que la velocidad de reacción da una medida realista de las propiedades catalíticas de los sólidos. La muestra dopada con niobio presentó un rendimiento mejorado bajo todas las condiciones experimentales probadas, dando valores de eficiencia cuántica entre aprox. 1-5% (Fig.4, artículo 3). En este caso la selectividad de las reacciones se ha tenido en cuenta a la hora de determinar la eficiencia cuántica, ya que son reacciones en las que se obtienen productos de diferente naturaleza que podrían necesitar diferente número de cargas para ser producidos.

En lo referente a la medida de la velocidad de producción de H₂ para las dos muestras bajo condiciones de iluminación tanto UV como Visible utilizando como alcoholes metanol, etanol e isopropanol, se observó que la tendencia de velocidades de reacción para ambas muestras era similar, encontrando más diferencias para la muestra con Nb utilizando los tres alcoholes que para la de Ti. De los experimentos realizados se obtuvo para la muestra con Nb una velocidad de reacción máxima para el metanol (bajo ambas condiciones de iluminación) de aprox. 7,8 mmol/g·h para Uv y 5,3 mmol/g·h para Visible, seguida del etanol y en último lugar isopropanol tal como se observa en la (Fig.4, artículo 3).

La selectividad de los productos generados en las distintas reacciones se resume en la siguiente tabla:

Tabla 1. Productos de carbono detectados en la fototransformación de los alcoholes bajo iluminación UV y Visible.

Alcohol	Sample	Illumination	Product	Selectivity (%) ^a
Methanol	Nb	UV	Formic acid	85
			Formaldehyde	8
			Methyl formate	7
	Ti	Vis	Formic acid	91
			Methyl formate	9
			Formic acid	90
Ethanol	Nb	UV	Methyl formate	10
			Formic acid	98
			Methyl formate	2
	Ti	Vis	Acetaldehyde	89
			Ethyl acetate	11
			Acetaldehyde	97
2-propanol	Nb	UV	Ethyl acetate	3
			Acetaldehyde	81
			Ethyl acetate	19
	Ti	Vis	Acetaldehyde	71
			Ethyl acetate	29
			Acetone	74
	Nb	UV	Propanone diisopropyl acetal	26
			Acetone	80
			Propanone diisopropyl acetal	20
	Ti	Vis	Acetone	100
			Acetone	100
			Acetone	100

^a Average Standard error; 4.6%.

Como se puede observar, la presencia del Nb en la superficie de la Titania produce pequeños cambios en los centros activos que desencadenan la generación de algunos productos no observados en el caso del Ti (representando un 7% en el caso del metanol con UV, mientras que para el caso del isopropanol es un 51% y 43% bajo luz UV y Visible, respectivamente, de las moléculas de alcohol transformadas en los respectivos productos).

Respecto al cálculo de la eficiencia cuántica para interpretar la producción fotocatalítica de H₂, la muestra de Nb muestra valores máximos de eficiencia cuántica de 5.2/2.4 usando metanol, 4.2/1.1 para etanol y 1.9/0.9 para 2-propanol bajo iluminación UV/Vis (Fig.4, artículo 3). De igual manera, en el caso del Ti los valores han sido de 1,8/0,5 para el metanol, 2,3/0,4 para el etanol y 0,8/0,5 para el 2-propanol, pudiendo observar que los valores de eficiencia cuántica son entre 1,8 y 2,8 veces más altos para el Nb que para las muestras de Ti. Al igual como ocurría en el estudio anterior, las tendencias observadas para la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica en función de la muestra y la fuente de iluminación son similares. Esto indica que en este caso la velocidad de reacción es un buen indicador de la verdadera

fotoactividad de la muestra. De ese modo, se puede usar la velocidad de reacción para investigar el origen de las diferencias de actividad entre los alcoholes.

Para todas las condiciones de iluminación y muestras, se puede interpretar la actividad catalítica de la producción de hidrógeno mediante un estudio infrarrojo in situ y también con un estudio sobre la termodinámica de la velocidad de reacción. De esta manera se realizó un análisis IR in situ de la fototransformación de los alcoholes (Fig.5, artículo 3). Se muestran los resultados correspondientes a UV porque en el Visible eran muy similares, solo que las señales eran un poco más débiles. Así se realizó el análisis de los resultados obtenidos para las dos muestras y los tres alcoholes. En el caso del metanol, las especies observadas por IR fueron discutidas anteriormente (ver lo mencionado a propósito del artículo 2). Dichas especies justifican los productos presentados en la selectividad, es decir, la generación de ácido fórmico como producto principal y de metil formiato, aunque hay que destacar que la detección del metil formiato por IR aquí no es obvia. Solo hubo un caso (Nb, UV) en el que se observó la formación de formaldehído como producto en la selectividad, esto viene justificado por la presencia de especies carbonílicas en el IR. Estas especies son las que también justifican la formación de acetaldehído presente como producto principal en la selectividad para el caso del etanol. Además, para este alcohol, se observa también generación de acetato de etilo en la selectividad, producto que se formaría debido a la presencia de especies carboxilato en el espectro de IR correspondiente.

En el caso del isopropanol hay una menor importancia de especies carboxilato de distinta naturaleza en la superficie de los materiales de Ti y Nb en el infrarrojo, probablemente debido a la baja cobertura de productos y la desorción relativamente fácil de la acetona como producto de reacción principal según la selectividad, razón por la cual aquí ésta no se detecta. Otra posible causa respecto a la práctica ausencia de carboxilatos se puede relacionar con la dificultad de romper enlaces C-C en esta molécula, a diferencia del metanol o el etanol a los que se les puede quitar más de un hidrógeno en posición alfa con el OH. La molécula de propanona diisopropil acetal se forma por reacción de la acetona y dos moléculas de isopropanol.

Por otro lado, es importante tener en cuenta los fenómenos termodinámicos en los pasos de oxidación del alcohol para la producción de H₂ a parte de los cinéticos. Como

se ha comentado anteriormente, en este estudio la velocidad de reacción es una medida real de la eficiencia cuántica de manera que, un cálculo “termodinámico” real debería tener en cuenta los distintos productos formados durante la reacción y los valores termodinámicos correspondientes. Esto es debido a que el hidrógeno se extrae de la molécula de alcohol en cada paso de la reacción. A partir de la energía de Gibbs estándar de la oxidación del alcohol y del número de especies cargadas involucradas en la reacción se calculó la energía de oxidación (E_{ox})[28], asumiendo que el paso limitante es el ataque por huecos desde la banda de valencia al bio-alcohol. Si esto se cumple, la constante de velocidad es proporcional a la exponencial de la diferencia energética de los dos potenciales (el de la banda de valencia del óxido y el de oxidación del alcohol). Para cada alcohol se considera la selectividad de cada producto de oxidación y por lo tanto, para cada alcohol se obtuvo un valor de energía de oxidación promedio. Al representar frente a la exponencial de esta diferencia de energías la velocidad de reacción (Fig. 7, artículo 3) se obtuvo una tendencia cuasi lineal para las dos muestras en Uv y vis.

Por tanto, bajo las aproximaciones consideradas en este cálculo la velocidad de reacción estaría condicionada por factores termodinámicos. Los centros activos y el tipo de mecanismo inicial parecen independientes a la naturaleza del alcohol, dependiendo sólo del potencial redox del ataque inicial. Aquí los tres alcoholes tienen H en posición alfa del fragmento OH pero muestran diferencias en la velocidad de reacción de la fotoproducción de H_2 . Cabe señalar, que la mayoría del H_2 obtenido viene mayoritariamente del alcohol según se observa en las reacciones de la (Tabla 3, artículo 3), obteniéndose solo una pequeña parte del agua para el caso del metanol, tal como también indican varios autores en la literatura [188], [258], [268]. Así pues, los alcoholes tienen un papel y evolución similares en la fotoproducción de H_2 , independientemente de la muestra y de la longitud de onda de excitación. Los resultados sugieren que la termodinámica es determinante en la velocidad de reacción de los distintos alcoholes, y la estructura de éstos condiciona la selectividad a los productos finales.

Como conclusión, desde un punto de vista del mecanismo se observan diferencias entre los alcoholes, pero estas son de menor importancia para justificar

cuantitativamente las diferencias que aparecen en las velocidades de producción de hidrógeno utilizando los tres alcoholes aquí estudiados. Las diferencias de actividad se correlacionaron cuantitativamente con el potencial de oxidación promedio del alcohol si se tiene en cuenta la selectividad en la oxidación de las biomoléculas para interpretar la fotoproducción de hidrógeno. Para todas las muestras y condiciones de iluminación aquí probadas, el trabajo demostró que la termodinámica de la interacción entre el (los) sólido (s) y la molécula de sacrificio esta probablemente controlando el rendimiento catalítico e interpreta las diferentes velocidades de reacción y valores de eficiencia cuántica obtenidos.

5. Bibliografía

- [1] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, and M. Haruta, "Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of AuTiO₂ and PtTiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 89, no. 2, pp. 177–189, 1995.
- [2] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, "Surface energy and work function of elemental metals," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 7157–7168, 1992.
- [3] V. Jovic, Z. H. N. Al-Azri, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, and G. I. N. Waterhouse, "Photocatalytic H₂ Production from Ethanol–Water Mixtures Over Pt/TiO₂ and Au/TiO₂ Photocatalysts: A Comparative Study," *Top. Catal.*, vol. 56, no. 12, pp. 1139–1151, 2013.
- [4] A. Kubacka, M. Fernández-García, and G. Colón, "Nanostructured Ti-M mixed-metal oxides: Toward a visible light-driven photocatalyst," *J. Catal.*, vol. 254, no. 2, pp. 272–284, 2008.
- [5] L. Kong, C. Wang, H. Zheng, X. Zhang, and Y. Liu, "Defect-Induced Yellow Color in Nb-Doped TiO₂ and Its Impact on Visible-Light Photocatalysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 29, pp. 16623–16632, 2015.
- [6] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, "Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 325, no. 1, pp. 1–14, 2007.
- [7] X. Li, J. Yu, J. Low, Y. Fang, J. Xiao, and X. Chen, "Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting," *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 3, no. 6, pp. 2485–2534, 2015.
- [8] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, and M. A. Rosen, "On hydrogen and hydrogen energy strategies I : current status and needs," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, no. 3, pp. 255–271, 2005.
- [9] "BP Statistical Review of World Energy 2017," 2017. [Online]. Available: https://www.bp.com/content/dam/bp-country/es_es/spain/documents/downloads/PDF/ULTIMA_INFOGRAFIA_INFORME_BP_SR17.pdf.
- [10] V. Dal Santo, A. Gallo, A. Naldoni, M. Guidotti, and R. Psaro, "Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production," *Catal. Today*, vol. 197, no. 1, pp. 190–205, 2012.
- [11] L. S. Yoong, F. K. Chong, and B. K. Dutta, "Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light," *Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 1652–1661, 2009.
- [12] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, and C. Li, "Titanium Dioxide-Based

- Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9987–10043, 2014.
- [13] T. Hisatomi, J. Kubota, and K. Domen, “Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7520–7535, 2014.
- [14] K. C. Christoforidis and P. Fornasiero, “Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply,” *ChemCatChem*, vol. 9, no. 9, pp. 1523–1544, May 2017.
- [15] J. J. Velázquez, R. Fernández-González, L. Díaz, E. Pulido Melián, V. D. Rodríguez, and P. Núñez, “Effect of reaction temperature and sacrificial agent on the photocatalytic H₂-production of Pt-TiO₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 721, pp. 405–410, 2017.
- [16] A. V. Puga, “Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 315, pp. 1–66, 2016.
- [17] V. Dupont, “Steam Reforming of sunflower oil for hydrogen gas production,” *Helvia*, vol. 30, no. 46, pp. 103–132, 2007.
- [18] V. Gombac *et al.*, “CuOx –TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production from Ethanol and Glycerol Solutions †,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 11, pp. 3916–3925, 2010.
- [19] T. Montini, M. Monai, A. Beltram, I. Romero-Ocaña, and P. Fornasiero, “H₂ production by photocatalytic reforming of oxygenated compounds using TiO₂-based materials,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, pp. 122–130, 2016.
- [20] G. Colón, “Towards the hydrogen production by photocatalysis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 518, pp. 48–59, 2016.
- [21] G. L. Chiarello, M. H. Aguirre, and E. Selli, “Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂,” *J. Catal.*, vol. 273, no. 2, pp. 182–190, 2010.
- [22] R. D. Tentu and S. Basu, “Photocatalytic Water Splitting For Hydrogen Production,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 5, no. 1, pp. 56–62, 2017.
- [23] M. L. Satuf, “Modelado Y Verificación Experimental De La Cinética De Degradación De Un Contaminante Orgánico En Medio Acuoso Empleando Reactores Fotocatalíticos De Lecho Suspendido,” 2006.
- [24] S. A. Obregon Alfaro, “Síntesis y optimización de sistemas fotocatalíticos basados en BiVO₄ mediante incorporación de iones de tierras raras,” Universidad de Sevilla, 2015.
- [25] A. Naldoni *et al.*, “Pt and Au/TiO₂ photocatalysts for methanol reforming: Role of metal nanoparticles in tuning charge trapping properties and photoefficiency,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 130–131, pp. 239–248, 2013.
- [26] M. J. Muñoz-Batista, “Sistemas fotocatalíticos nanocompuestos basados en TiO₂: estudios de actividad, caracterización y modelado bajo iluminación UV y tipo solar,” 2015.

-
- [27] L. Clarizia, D. Spasiano, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, and D. D. Dionysiou, "Copper modified-TiO₂ catalysts for hydrogen generation through photoreforming of organics. A short review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 16812–16831, 2014.
- [28] Z. H. N. Al-Azri *et al.*, "The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures," *J. Catal.*, vol. 329, pp. 355–367, Sep. 2015.
- [29] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [30] Z. Xiong *et al.*, "CO₂ photocatalytic reduction over Pt deposited TiO₂ nanocrystals with coexposed {101} and {001} facets: Effect of deposition method and Pt precursors," *Catal. Commun.*, vol. 96, pp. 1–5, 2017.
- [31] A. Kubacka, M. Fernández-García, and G. Colón, "Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 3, pp. 1555–1614, 2012.
- [32] W. Lin, W. Yang, I. Huang, T. Wu, and Z. Chung, "Hydrogen Production from Methanol/Water Photocatalytic Decomposition Using Pt/TiO₂-xNx Catalyst," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2192–2196, 2009.
- [33] N. S. Allen, N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P. J. Kelly, and R. J. Kriek, "The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 150, pp. 31–36, 2018.
- [34] F. D. E. Ciencias, "Departamento de Química Inorgánica Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de TiO₂ nanocristalino dopado con Sn," 2006.
- [35] X. Yang, C. Salzmänn, H. Shi, H. Wang, M. L. H. Green, and T. Xiao, "The Role of Photoinduced Defects in TiO₂ and Its Effects on Hydrogen Evolution from Aqueous Methanol solution," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 43, pp. 10784–10789, 2008.
- [36] W. T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, T. Moriga, H. Idriss, and G. I. N. Waterhouse, "Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol-water mixtures," *J. Catal.*, vol. 326, pp. 43–53, 2015.
- [37] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [38] S. J. Smith *et al.*, "Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability," *Am. Mineral.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 236–243, 2009.
- [39] L. Sang, Y. Zhao, and C. Burda, "TiO₂ Nanoparticles as Functional Building Blocks," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9283–9318, 2014.
- [40] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Recombination pathways

- in the degussa P25 formulation of TiO₂: Surface versus lattice mechanisms," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 2, pp. 977–980, 2005.
- [41] A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, and A. Navrotsky, "TiO₂ stability landscape: Polymorphism, surface energy, and bound water energetics," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 26, pp. 6324–6332, 2006.
- [42] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 10, pp. 3581–3599, 2013.
- [43] J. Kullgren, B. Aradi, T. Frauenheim, L. Kavan, and P. Deák, "Resolving the Controversy about the Band Alignment between Rutile and Anatase: The Role of OH⁻/H⁺ Adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 38, pp. 21952–21958, 2015.
- [44] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, "Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals," *Science* (80-.), vol. 331, pp. 746–750, 2011.
- [45] E. Setiawati and K. Kawano, "Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂," *J. Alloys Compd.*, vol. 451, no. 1–2, pp. 293–296, 2008.
- [46] K. I. Hadjiivanov and D. G. Klissurski, "Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 25, no. 1, p. 61, 1996.
- [47] A. Sclafani and J. M. Herrmann, "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 32, pp. 13655–13661, 1996.
- [48] T. Sumita, T. Yamaki, S. Yamamoto, and A. Miyashita, "Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 200, pp. 21–26, 2002.
- [49] B. Sun and P. G. Smirniotis, "Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation," *Catal. Today*, vol. 88, no. 1–2, pp. 49–59, 2003.
- [50] G. M. Haselmann and D. Eder, "Early-Stage Deactivation of Platinum-Loaded TiO₂ Using In Situ Photodeposition during Photocatalytic Hydrogen Evolution," *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 4668–4675, 2017.
- [51] D. O. Scanlon *et al.*, "Band alignment of rutile and anatase TiO₂," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 798–801, 2013.
- [52] J. Chen, F. Qiu, W. Xu, S. Cao, and H. Zhu, "Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 495, pp. 131–140, 2015.
- [53] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, and M. Hasnain Isa, "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, pp. 1–36, 2015.
- [54] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces:

- Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
- [55] M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodríguez, "Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 9, pp. 4063–4104, 2004.
- [56] A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, and C. K. Chan, "Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 192, no. 1, pp. 185–196, 2000.
- [57] L. Cao, A. Huang, F. Spiess, and S. L. Suib, "Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts," vol. 57, pp. 48–57, 1999.
- [58] Y. F. Li and Z. P. Liu, "Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 39, pp. 15743–15752, 2011.
- [59] A. S. Barnard and L. A. Curtiss, "Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1261–1266, 2005.
- [60] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, "Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–20, 2013.
- [61] A. Mattsson, M. Leideborg, K. Larsson, G. Westin, and L. Österlund, "Adsorption and Solar Light Decomposition of Acetone on Anatase TiO₂ and Niobium Doped TiO₂ Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 3, pp. 1210–1220, 2006.
- [62] L. Ge, M. Xu, and H. Fang, "Preparation and characterization of silver and indium vanadate co-doped TiO₂ thin films as visible-light-activated photocatalyst," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 65–73, 2006.
- [63] L. Ge and M. Xu, "Influences of the Pd doping on the visible light photocatalytic activities of InVO₄-TiO₂ thin films," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 222–229, 2006.
- [64] X. Z. Li and F. B. Li, "Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 2381–2387, 2001.
- [65] C. Lettmann, H. Hinrichs, and W. F. Maier, "Combinatorial discovery of new photocatalysts for water purification with visible light," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 40, no. 17, pp. 3160–3164, 2001.
- [66] L. Deng *et al.*, "Synthesis, Characterization of Fe-doped TiO₂ Nanotubes with High Photocatalytic Activity," *Catal. Letters*, vol. 129, no. 3–4, pp. 513–518, 2009.
- [67] Z. Xu and J. Yu, "Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays," *Nanoscale*, vol. 3, no. 8, p. 3138, 2011.
- [68] J. Yu, Q. Xiang, and M. Zhou, "Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles

- study for electronic structures,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 90, no. 3–4, pp. 595–602, 2009.
- [69] M. Anpo and M. Takeuchi, “The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation,” *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 505–516, 2003.
- [70] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, “The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 51, pp. 13669–13679, 1994.
- [71] W. Li, T. Bak, A. Atanacio, and J. Nowotny, “Photocatalytic properties of TiO₂: Effect of niobium and oxygen activity on partial water oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 243–253, 2016.
- [72] A. Kubacka, G. Colón, and M. Fernández-García, “Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts,” *Catal. Today*, vol. 143, no. 3–4, pp. 286–292, 2009.
- [73] J. Yang *et al.*, “Solar photocatalytic activities of porous Nb-doped TiO₂ microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis,” *Solid State Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 139–144, 2012.
- [74] H. Znad, M. H. Ang, and M. O. Tade, “Ta/TiO₂-and Nb/TiO₂-Mixed Oxides as Efficient Solar Photocatalysts: Preparation, Characterization, and Photocatalytic Activity,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–9, 2012.
- [75] Y. Kou, J. Yang, B. Li, and S. Fu, “Solar photocatalytic activities of porous Nb-doped TiO₂ microspheres by coupling with tungsten oxide,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 63, pp. 105–111, 2015.
- [76] S. G. Ghugal, S. S. Umare, and R. Sasikala, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ assisted by Nb, N and S multidopants,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 298–305, 2015.
- [77] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides,” *Science (80-.)*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [78] T. Lindgren *et al.*, “Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 24, pp. 5709–5716, 2003.
- [79] S. Sakthivel, M. Janczarek, and H. Kisch, “Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 50, pp. 19384–19387, 2004.
- [80] S. N. Subbarao, Y. H. Yun, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, “Electrical and Optical Properties of the System TiO₂-XFX,” *Inorg. Chem.*, vol. 18, no. 2, pp. 488–492, 1979.
- [81] N. S. Begum, H. M. Farveez Ahmed, and O. M. Hussain, “Characterization and photocatalytic activity of boron-doped TiO₂ thin films prepared by liquid phase

- deposition technique," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 5, pp. 741–745, 2008.
- [82] H. Xu, Z. Zheng, L. Zhang, H. Zhang, and F. Deng, "Hierarchical chlorine-doped rutile TiO₂ spherical clusters of nanorods: Large-scale synthesis and high photocatalytic activity," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 9, pp. 2516–2522, 2008.
- [83] D. Dolat *et al.*, "Nitrogen-doped, metal-modified rutile titanium dioxide as photocatalysts for water remediation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 310–318, 2015.
- [84] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, and Z. Zou, "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 138–144, 2007.
- [85] Y. Hu, X. Zhang, and C. Wei, "Simple preparation of Mn-N-codoped titania photocatalyst with visible light response," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 36, no. 1, pp. 95–101, 2010.
- [86] C. Di Valentin, G. Pacchioni, H. Onishi, and A. Kudo, "Cr/Sb co-doped TiO₂ from first principles calculations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 469, no. 1–3, pp. 166–171, 2009.
- [87] T. Ikeda *et al.*, "Photoinduced dynamics of TiO₂ doped with Cr and Sb," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 4, pp. 1167–1173, 2008.
- [88] J. Choi, H. Park, and M. R. Hoffmann, "Combinatorial doping of TiO₂ with platinum (Pt), chromium (Cr), vanadium (V), and nickel (Ni) to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation," *J. Mater. Res.*, vol. 25, no. 1, pp. 149–158, 2010.
- [89] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. 1. Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 10, pp. 2588–2595, 2005.
- [90] J. A. Rengifo-Herrera *et al.*, "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Nanoparticulate N, S-Codoped TiO₂ Having Different Surface-to-Volume Ratios," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 6, pp. 2717–2723, 2010.
- [91] S. Kim and S. K. Lee, "Visible light-induced photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol and dichloroacetate in nitrided Pt-TiO₂ aqueous suspensions," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 2–3, pp. 145–150, 2009.
- [92] S. X. Li, F. Y. Zheng, X. L. Liu, F. Wu, N. S. Deng, and J. H. Yang, "Photocatalytic degradation of p-nitrophenol on nanometer size titanium dioxide surface modified with 5-sulfosalicylic acid," *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 589–594, 2005.
- [93] Q. Xiang, J. Yu, B. Cheng, and H. C. Ong, "Microwave-hydrothermal preparation and visible-light photoactivity of plasmonic photocatalyst Ag-TiO₂ nanocomposite hollow spheres," *Chem. - An Asian J.*, vol. 5, no. 6, pp. 1466–1474, 2010.
- [94] L. de la Garza, Z. V. Saponjic, N. M. Dimitrijevic, M. C. Thurnauer, and T. Rajh,

- "Surface States of Titanium Dioxide Nanoparticles Modified with Enediol Ligands," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 2, pp. 680–686, 2006.
- [95] X. Zhang, X. Li, Q. Zhang, J. Yang, and N. Deng, "Efficient photodegradation of 4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol over biomolecule modified titanium dioxide under visible light irradiation," *Catal. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 7–10, 2011.
- [96] B. Cecconi *et al.*, "Tuning Thiophene-Based Phenothiazines for Stable Photocatalytic Hydrogen Production," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 24, pp. 4216–4228, 2015.
- [97] D. Chatterjee and A. Mahata, "Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO₂ semiconductor particulate system using visible light," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 33, no. 2, pp. 119–125, 2001.
- [98] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, "Visible-light responsive dye-modified TiO₂ photocatalyst," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 3, pp. 593–602, 2008.
- [99] L. Song, R. Qiu, Y. Mo, D. Zhang, H. Wei, and Y. Xiong, "Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO₂ semiconductor particulate system under the irradiation of visible light," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 3, pp. 429–433, 2007.
- [100] X. Li, H. Shi, and Y. Shang, "A map-growing localization algorithm for ad-hoc wireless sensor networks," *Proc. Int. Conf. Parallel Distrib. Syst. - ICPADS*, vol. 10, pp. 395–402, 2004.
- [101] S. Xu *et al.*, "The influence of the oxidation degree of poly(3-hexylthiophene) on the photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)/TiO₂ composites," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 96, no. 1, pp. 286–291, 2012.
- [102] X. Lu *et al.*, "Facile synthesis of large-area manganese oxide nanorod arrays as a high-performance electrochemical supercapacitor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 8, p. 2915, 2011.
- [103] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 49–68, 1995.
- [104] D. Robert, "Photosensitization of TiO₂ by MxO_y and MxS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications," *Catal. Today*, vol. 122, no. 1–2, pp. 20–26, 2007.
- [105] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, "Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions," *Catal. Today*, vol. 101, no. 3–4 SPEC. ISS., pp. 315–321, 2005.
- [106] A. M. Ferrari-Lima, R. P. De Souza, S. S. Mendes, R. G. Marques, M. L. Gimenes, and N. R. C. Fernandes-Machado, "Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts," *Catal. Today*, vol. 241, no. PA, pp. 40–46, 2015.
- [107] Y. Li, B. Wang, S. Liu, X. Duan, and Z. Hu, "Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, pp. 736–744, 2015.
- [108] M. J. Muñoz-Batista, A. Kubacka, R. Rachwalik, B. Bachiller-Baeza, and M.

- Fernández-García, "Green photo-oxidation of styrene over W-Ti composite catalysts," *J. Catal.*, vol. 309, pp. 428–438, 2014.
- [109] B. Hyun *et al.*, "Electron Injection from Colloidal PbS Nanoparticles," *ACS Nano*, vol. 2, no. 11, pp. 2206–2212, 2008.
- [110] X. Zheng *et al.*, "Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 168–169, pp. 408–415, 2015.
- [111] R. Libanori, T. R. Giraldo, E. Longo, E. R. Leite, and C. Ribeiro, "Effect of TiO₂ surface modification in Rhodamine B photodegradation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 49, no. 1, pp. 95–100, 2009.
- [112] X. You, F. Chen, J. Zhang, and M. Anpo, "A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide," *Catal. Letters*, vol. 102, no. 3–4, pp. 247–250, 2005.
- [113] W. Wang, J. Zhang, F. Chen, D. He, and M. Anpo, "Preparation and photocatalytic properties of Fe³⁺-doped Ag@TiO₂core-shell nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 323, no. 1, pp. 182–186, 2008.
- [114] Y. Zeng, W. Wu, S. Lee, and J. Gao, "Photocatalytic performance of plasma sprayed Pt-modified TiO₂ coatings under visible light irradiation," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 6, pp. 906–912, 2007.
- [115] D. Behar and J. Rabani, "Kinetics of hydrogen production upon reduction of aqueous TiO₂ nanoparticles catalyzed by Pd₀, Pt₀, or Au₀ coatings and an unusual hydrogen abstraction; steady state and pulse radiolysis study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 17, pp. 8750–8755, 2006.
- [116] J. B. Joo, R. Dillon, I. Lee, Y. Yin, C. J. Bardeen, and F. Zaera, "Promotion of atomic hydrogen recombination as an alternative to electron trapping for the role of metals in the photocatalytic production of H₂," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 22, pp. 7942–7947, 2014.
- [117] M. Bowker, L. Gilbert, J. Counsell, and C. Morgan, "Dehydrogenation versus decarbonylation of oxygenates on Pd(110): Pure, clean Pd is a poor catalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 40, pp. 17142–17147, 2010.
- [118] M. Bowker *et al.*, "The decarbonylation of acetaldehyde on Pd crystals and on supported catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 391, no. 1–2, pp. 394–399, 2011.
- [119] M. Bowker *et al.*, "Hydrogen production by photoreforming of biofuels using Au, Pd and Au-Pd/TiO₂ photocatalysts," *J. Catal.*, vol. 310, pp. 10–15, 2014.
- [120] J. Yang, D. Wang, H. Han, and C. Li, "Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1900–1909, 2013.
- [121] S. Yin and T. Sato, "Photocatalytic activity of platinum loaded fibrous titania prepared by solvothermal process," vol. 169, pp. 89–94, 2005.
- [122] W. Yang, L. Mädler, and R. Amal, "Inter-relationship between Pt oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic mineralisation of organic matters," vol. 251, pp. 271–280, 2007.

- [123] C. Lin, J. Chao, C. Liu, J. Chang, and F. Wang, "Effect of Calcination Temperature on the Structure of a Pt/TiO₂(B) Nanofiber and Its Photocatalytic Activity in Generating H₂," vol. 2, no. 15, pp. 9907–9915, 2008.
- [124] J. S. Jang, S. H. Choi, H. G. Kim, and J. S. Lee, "Location and State of Pt in Platinized CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production from Water under Visible Light," pp. 17200–17205, 2008.
- [125] M. A. Khan, M. S. Akhtar, S. Ihl, and O. Yang, "Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO₂ nanotube for the photocatalytic splitting of water," vol. 10, pp. 1–5, 2008.
- [126] H. Wang, Z. Wu, Y. Liu, and Y. Wang, "Chemosphere Influences of various Pt dopants over surface platinized TiO₂ on the photocatalytic oxidation of nitric oxide," *Chemosphere*, vol. 74, no. 6, pp. 773–778, 2008.
- [127] T. Sreethawong, C. Junbua, and S. Chavadej, "Photocatalytic H₂ production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst," vol. 190, pp. 513–524, 2009.
- [128] J. Liu *et al.*, "Enhancement of photochemical hydrogen evolution over Pt-loaded hierarchical titania photonic crystal [†]," pp. 1503–1506, 2010.
- [129] Y. Hang, C. Peng, S. Yang, H. Feng, and H. Gui, "Critical roles of co-catalysts for molecular hydrogen formation in photocatalysis," *J. Catal.*, vol. 330, pp. 120–128, 2015.
- [130] A. Moya *et al.*, "Oxygen vacancies and interfaces enhancing photocatalytic hydrogen production in mesoporous CNT/TiO₂ hybrids," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 179, pp. 574–582, 2015.
- [131] P. V. Kamat, "Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 7, pp. 2834–2860, 2007.
- [132] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [133] H. Tada, T. Kiyonaga, and S. Naya, "Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium(iv) dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 7, p. 1849, 2009.
- [134] J. Bisquert, A. Zaban, and P. Salvador, "Analysis of the mechanisms of electron recombination in nanoporous TiO₂ dye-sensitized solar cells. Nonequilibrium steady-state statistics and interfacial electron transfer via surface states," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 34, pp. 8774–8782, 2002.
- [135] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, I. Bannat, and M. Wark, "Nanocrystals for Enhanced Photonic Efficiencies," vol. 25, pp. 7429–7435, 2009.
- [136] S. Gao, K. Ueno, and H. Misawa, "Plasmonic antenna effects on photochemical reactions," *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 4, pp. 251–260, 2011.
- [137] P. V Kamat, "Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light

- Harvesters," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 48, pp. 18737–18753, 2008.
- [138] P. V. Kamat, "Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 32, pp. 7729–7744, 2002.
- [139] N. Murakami, T. Chiyoya, T. Tsubota, and T. Ohno, "Switching redox site of photocatalytic reaction on titanium(IV) oxide particles modified with transition-metal ion controlled by irradiation wavelength," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 348, no. 1, pp. 148–152, 2008.
- [140] M. Bowker *et al.*, "Catalysis at the metal-support interface: Exemplified by the photocatalytic reforming of methanol on Pd/TiO₂," *J. Catal.*, vol. 217, no. 2, pp. 427–433, 2003.
- [141] A. J. Bard, "Design of semiconductor photoelectrochemical systems for solar energy conversion," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 2, pp. 172–177, 1982.
- [142] L. S. Al-Mazroai *et al.*, "The photocatalytic reforming of methanol," *Catal. Today*, vol. 122, no. 1–2, pp. 46–50, 2007.
- [143] K. Shimura and H. Yoshida, "Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 7, p. 2467, 2011.
- [144] D. Y. C. Leung *et al.*, "Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts," *ChemSusChem*, vol. 3, no. 6, pp. 681–694, Apr. 2010.
- [145] H. Einaga and M. Harada, "Photochemical preparation of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized platinum colloids and their deposition on titanium dioxide," *Langmuir*, vol. 21, no. 6, pp. 2578–2584, 2005.
- [146] B. Kraeutler and A. J. Bard, "Heterogeneous Photocatalytic Preparation of Supported Catalysts. Photodeposition of Platinum on TiO₂ Powder and Other Substrates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, no. 13, pp. 4317–4318, 1978.
- [147] Z. Jiang *et al.*, "In situ controllable synthesis platinum nanocrystals on TiO₂ by novel polyol-process combined with light induced photocatalysis oxidation," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 77, p. 9598, 2012.
- [148] Z. Jiang and W. Shangguan, "Rational removal of stabilizer-ligands from platinum nanoparticles supported on photocatalysts by self-photocatalysis degradation," *Catal. Today*, vol. 242, no. PB, pp. 372–380, 2015.
- [149] M. V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, and E. Selli, "Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 33, p. 7171, 2009.
- [150] Z. Jiang, M. A. Isaacs, Z. W. Huang, W. Shangguan, Y. Deng, and A. F. Lee, "Active Site Elucidation and Optimization in Pt Co-catalysts for Photocatalytic Hydrogen Production over Titania," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 22, pp. 4268–4274, Nov. 2017.
- [151] R. S. Khnayzer *et al.*, "Photocatalytic hydrogen production at titania-supported Pt nanoclusters that are derived from surface-anchored molecular precursors," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 1429–1438, 2012.

-
- [152] B. Sun, A. V. Vorontsov, and P. G. Smirniotis, "Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic oxidation," *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3151–3156, 2003.
- [153] J. J. Zou *et al.*, "Highly efficient Pt/TiO₂ photocatalyst prepared by plasma-enhanced impregnation method," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 400, no. 4–6, pp. 520–523, 2004.
- [154] X. Fu *et al.*, "Photocatalytic reforming of biomass: A systematic study of hydrogen evolution from glucose solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 22, pp. 6484–6491, 2008.
- [155] J. J. Zou, H. He, L. Cui, and H. Y. Du, "Highly efficient Pt/TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation prepared by a cold plasma method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 1762–1770, 2007.
- [156] B. Ohtani, K. Iwai, S. Nishimoto, and S. Sato, "Role of Platinum Deposits on Titanium(IV) Oxide Particles: Structural and Kinetic Analyses of Photocatalytic Reaction in Aqueous Alcohol and Amino Acid Solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 17, pp. 3349–3359, 1997.
- [157] X. J. Zheng *et al.*, "Research on photocatalytic H₂ production from acetic acid solution by Pt/TiO₂ nanoparticles under UV irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 22, pp. 9033–9041, 2009.
- [158] T. Sreethawong and S. Yoshikawa, "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 6, pp. 786–796, 2006.
- [159] H. Courbon, J. Herrmann, and P. Pichat, "Effect of Platinum Deposits on Oxygen Adsorption and Oxygen Isotope Exchange over Various Pretreated, Ultraviolet-Illuminated Powder TiO₂," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, pp. 5210–5214, 1984.
- [160] W. Y. Teoh, L. Mädler, D. Beydoun, S. E. Pratsinis, and R. Amal, "Direct (one-step) synthesis of TiO₂ and Pt/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 21, pp. 5852–5861, 2005.
- [161] W. Sun, S. Zhang, Z. Liu, C. Wang, and Z. Mao, "Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1112–1117, 2008.
- [162] Y. Xie *et al.*, "In Situ Controllable Loading of Ultra fine Noble Metal Particles on Titania," no. 111, pp. 6648–6649, 2009.
- [163] L. Zang, C. Lange, I. Abraham, S. Storck, W. F. Maier, and H. Kisch, "Amorphous Microporous Titania Modified with Platinum(IV) Chloride A New Type of Hybrid Photocatalyst for Visible Light Detoxification," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10765–10771, 1998.
- [164] J. Lee and W. Choi, "Photocatalytic reactivity of surface platinized TiO₂: Substrate specificity and the effect of Pt oxidation state," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 15, pp. 7399–7406, 2005.

- [165] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, and N. Alonso-Vante, "Metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO₃ and TiO₂) studied using X-ray photoelectron spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 41, pp. 20153–20159, 2011.
- [166] M. S. Spencer, "Models of strong metal-support interaction (SMSI) in Pt on TiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 93, no. 2, pp. 216–223, 1985.
- [167] H. Bahruji, M. Bowker, P. R. Davies, J. Kennedy, and D. J. Morgan, "The importance of metal reducibility for the photoreforming of methanol on transition metal-TiO₂ photocatalysts and the use of non-precious metals," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 3, pp. 1465–1471, 2015.
- [168] H. B. Michaelson, "The work function of the elements and its periodicity," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, 1977.
- [169] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, "Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7787–7812, 2014.
- [170] Y. Xu and R. Xu, "Nickel-based cocatalysts for photocatalytic hydrogen production," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 351, pp. 779–793, 2015.
- [171] G. Wu, T. Chen, G. Zhou, X. Zong, and C. Li, "H₂ production with low CO selectivity from photocatalytic reforming of glucose on metal/TiO₂ catalysts," *Sci. China Ser. B Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 97–100, 2008.
- [172] X. Wang, H. Yu, L. Yang, L. Shao, and L. Xu, "A highly efficient and noble metal-free photocatalytic system using NiB/CdS as photocatalyst for visible light H₂ production from aqueous solution," *Catal. Commun.*, vol. 67, pp. 45–48, 2015.
- [173] S. Cao, Y. Chen, L. Kang, Z. Lin, and W.-F. Fu, "Enhanced photocatalytic H₂ evolution by immobilizing CdS nanocrystals on ultrathin Co_{0.85}Se/RGO-PEI nanosheets," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 36, pp. 18711–18717, 2015.
- [174] T. R. Thurston and J. P. Wilcoxon, "Photooxidation of Organic Chemicals Catalyzed by Nanoscale MoS₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 1, pp. 11–17, 1999.
- [175] Q. Ding, B. Song, P. Xu, and S. Jin, "Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS₂ and Related Compounds," *Chem*, vol. 1, no. 5, pp. 699–726, 2016.
- [176] C. Tapia, S. Zacarias, I. A. C. Pereira, J. C. Conesa, M. Pita, and A. L. De Lacey, "In Situ Determination of Photobioproduction of H₂ by In₂S₃-[NiFeSe] Hydrogenase from *Desulfovibrio vulgaris* Hildenborough Using Only Visible Light," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 9, pp. 5691–5698, 2016.
- [177] S. Y. Reece *et al.*, "Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts," *Science (80-.)*, vol. 334, no. 6056, pp. 645–648, 2011.
- [178] K. Maeda *et al.*, "Photocatalyst releasing hydrogen from water," *Nature*, vol. 440, no. 7082, p. 295, 2006.

- [179] D. G. Nocera, "The artificial leaf," *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 5, pp. 767–776, 2012.
- [180] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, 2009.
- [181] T. Hisatomi, T. Minegishi, and K. Domen, "Kinetic assessment and numerical modeling of photocatalytic water splitting toward efficient solar hydrogen production," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 85, no. 6, pp. 647–655, 2012.
- [182] I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, "Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting," *Nat. Rev. Chem.*, vol. 1, 2017.
- [183] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, and S. W. Boettcher, "Nickel-Iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 18, pp. 6744–6753, 2014.
- [184] R. Al-Oweini *et al.*, "Photocatalytic Water Oxidation by a Mixed-Valent MnIII3MnIVO3 Manganese Oxo Core that Mimics the Natural Oxygen-Evolving Center," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 42, pp. 11182–11185, 2014.
- [185] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *Green Chem.*, vol. 12, no. 9, p. 1493, 2010.
- [186] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [187] A. Yamakata, T. Ishibashi, and J. Onishi, "Effects of water addition on the methanol oxidation on Pt/TiO₂ photocatalyst studied by time-resolved infrared absorption spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 36, pp. 9820–9823, 2003.
- [188] T. A. Kandiel, I. Ivanova, and D. W. Bahnemann, "Long-term investigation of the photocatalytic hydrogen production on platinized TiO₂: an isotopic study," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, p. 1420, 2014.
- [189] J. Chen, D. F. Ollis, W. H. Rulkens, and H. Bruning, "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms," *Water Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 669–676, 1999.
- [190] D. W. Bahnemann, M. Hilgendorff, and R. Memming, "Charge Carrier Dynamics at TiO₂ Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 21, pp. 4265–4275, 1997.
- [191] T. Lana Villarreal, R. Gómez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, and P. Salvador, "Semiconductor photooxidation of pollutants dissolved in water: A kinetic model for distinguishing between direct and indirect interfacial hole transfer. I. photoelectrochemical experiments with polycrystalline anatase electrodes under current doubling and," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 39, pp. 15172–15181, 2004.

- [192] C. S. Turchi and D. F. Ollis, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack," *J. Catalysis*, vol. 122, pp. 178–192, 1990.
- [193] C. Y. Wang, R. Pagel, D. W. Bahnemann, and J. K. Dohrmann, "Quantum yield of formaldehyde formation in the presence of colloidal TiO₂-based photocatalysts: Effect of intermittent illumination, platinization, and deoxygenation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 37, pp. 14082–14092, 2004.
- [194] J. M. Kesselman, O. Weres, N. S. Lewis, and M. R. Hoffmann, "Electrochemical Production of Hydroxyl Radical at Polycrystalline Nb-Doped TiO₂ Electrodes and Estimation of the Partitioning between Hydroxyl Radical and Direct Hole Oxidation Pathways," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 14, pp. 2637–2643, 1997.
- [195] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, and E. Pelizzetti, "Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-Mediated and Direct Electron-Transfer Reactions of Phenol on a Titanium Dioxide–Fluoride System," *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2632–2641, 2000.
- [196] V. M. Daskalaki and D. I. Kondarides, "Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions," *Catal. Today*, vol. 144, no. 1–2, pp. 75–80, 2009.
- [197] D. I. Kondarides, V. M. Daskalaki, A. Patsoura, and X. E. Verykios, "Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions," *Catal. Letters*, vol. 122, no. 1–2, pp. 26–32, 2008.
- [198] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation," pp. 6503–6570, 2010.
- [199] J. C. Colmenares *et al.*, "Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO₂ and Pd/TiO₂ systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution," *Catal. Commun.*, vol. 16, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [200] M. Cargnello, A. Gasparotto, V. Gombac, T. Montini, D. Barreca, and P. Fornasiero, "Photocatalytic H₂ and added-value by-products-the role of metal oxide systems in their synthesis from oxygenates," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 28, pp. 4309–4323, 2011.
- [201] M. Bowker, P. R. Davies, and L. S. Al-Mazroai, "Photocatalytic reforming of glycerol over gold and palladium as an alternative fuel source," *Catal. Letters*, vol. 128, no. 3–4, pp. 253–255, 2009.
- [202] H. Tran, K. Chiang, J. Scott, and R. Amal, "oxidation," pp. 565–567, 2005.
- [203] X. Fu, X. Wang, D. Y. C. Leung, Q. Gu, S. Chen, and H. Huang, "Photocatalytic reforming of C₃-polyols for H₂ production. Part (I). Role of their OH groups," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 681–688, 2011.
- [204] G. Carraro *et al.*, "Enhanced hydrogen production by photoreforming of renewable oxygenates through nanostructured Fe₂O₃ polymorphs," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 372–378, 2014.

- [205] J. Rodriguez, P. X. Thivel, and E. Puzenat, "Photocatalytic hydrogen production for PEMFC supply: A new issue," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 15, pp. 6344–6348, 2013.
- [206] A. G. Dosado, W. T. Chen, A. Chan, D. Sun-Waterhouse, and G. I. N. Waterhouse, "Novel Au/TiO₂ photocatalysts for hydrogen production in alcohol-water mixtures based on hydrogen titanate nanotube precursors," *J. Catal.*, vol. 330, pp. 238–254, 2015.
- [207] C. N. Hamelinck and A. P. C. Faaij, "Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass," *J. Power Sources*, vol. 111, no. 1, pp. 1–22, 2002.
- [208] G. L. Chiarello, D. Ferri, and E. Selli, "Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂," *J. Catal.*, vol. 280, no. 2, pp. 168–177, 2011.
- [209] W.-C. Wu, C.-C. Chuang, and J.-L. Lin, "Bonding Geometry and Reactivity of Methoxy and Ethoxy Groups Adsorbed on Powdered TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 36, pp. 8719–8724, 2000.
- [210] A. Yamakata, T. A. Ishibashi, and H. Onishi, "Electron- and hole-capture reactions on Pt/TiO₂ photocatalyst exposed to methanol vapor studied with time-resolved infrared absorption spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 35, pp. 9122–9125, 2002.
- [211] T. Chen *et al.*, "Mechanistic studies of photocatalytic reaction of methanol for hydrogen production on Pt/TiO₂ by in situ fourier transform IR and time-resolved IR spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 22, pp. 8005–8014, 2007.
- [212] C. Ampelli *et al.*, "H₂ production by selective photo-dehydrogenation of ethanol in gas and liquid phase on CuOx/TiO₂ nanocomposites," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, p. 21776, 2013.
- [213] Y. Z. Yang, C. H. Chang, and H. Idriss, "Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh)," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 217–222, 2006.
- [214] C. Ampelli, C. Genovese, R. Passalacqua, S. Perathoner, and G. Centi, "A gas-phase reactor powered by solar energy and ethanol for H₂ production," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 70, no. 2, pp. 1270–1275, 2014.
- [215] N. H. Tran and G. S. K. Kannangara, "Conversion of glycerol to hydrogen rich gas," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24, p. 9454, 2013.
- [216] H. Bahruji, M. Bowker, P. R. Davies, and F. Pedrono, "New insights into the mechanism of photocatalytic reforming on Pd/TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 205–209, 2011.
- [217] T. Montini *et al.*, "Nanostructured Cu/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol and glycerol aqueous solutions," *ChemCatChem*, vol. 3, no. 3, pp. 574–577, 2011.
- [218] Q. Gu, X. Fu, X. Wang, S. Chen, D. Y. C. Leung, and X. Xie, "Photocatalytic

- reforming of C3-polyols for H₂ production. Part II. FTIR study on the adsorption and photocatalytic reforming reaction of 2-propanol on Pt/TiO₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 106, no. 3–4, pp. 689–696, 2011.
- [219] Y. Z. Yang, C. H. Chang, and H. Idriss, “Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh),” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 217–222, 2006.
- [220] M. R. St. John, A. J. Furgala, and A. F. Sammells, “Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized n-titania powder,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 5, pp. 801–805, 1983.
- [221] F. J. López-Tenllado *et al.*, “A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO₂ systems (M=Au, Pt, Pd),” *Catal. Today*, vol. 280, pp. 58–64, Feb. 2017.
- [222] T. Shiragami, T. Tomo, T. Matsumoto, and M. Yasuda, “Structural dependence of alcoholic sacrificial agents on TiO₂-photocatalytic hydrogen evolution,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 86, no. 3, pp. 382–389, 2013.
- [223] I. Majeed *et al.*, “Controlled Synthesis of TiO₂ Nanostructures: Exceptional Hydrogen Production in Alcohol-Water Mixtures over Cu(OH)₂-Ni(OH)₂/TiO₂ Nanorods,” *ChemistrySelect*, vol. 2, no. 25, pp. 7497–7507, 2017.
- [224] A. Patsoura, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, “Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen,” *Catal. Today*, vol. 124, no. 3–4, pp. 94–102, 2007.
- [225] C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, and H. Garcia, “N-doped graphene derived from biomass as a visible-light photocatalyst for hydrogen generation from water/methanol mixtures,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 1, pp. 187–194, 2014.
- [226] S. Sato, “Photo-Kolbe reaction at gas-solid interfaces,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 18, pp. 3531–3537, 1983.
- [227] F. H. Hussein and R. Rudham, “Photocatalytic dehydrogenation of liquid alcohols by platinized anatase,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 83, no. 5, pp. 1631–1639, 1987.
- [228] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Kobayashi, and M. Haruta, “Photoinduced hydrogen production from an aqueous solution of ethylene glycol over ultrafine gold supported on TiO₂,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 77, no. 1, pp. 59–67, 1994.
- [229] T. Sakata, T. Kawai, and K. Hashimoto, “Heterogeneous photocatalytic reactions of organic acids and water. New reaction paths besides the photo-Kolbe reaction,” *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 11, pp. 2344–2350, 1984.
- [230] D. Jing, M. Liu, J. Shi, W. Tang, and L. Guo, “Hydrogen production under visible light by photocatalytic reforming of glucose over an oxide solid solution photocatalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 4, pp. 264–267, 2010.
- [231] Z. Li, Y. Wang, J. Liu, G. Chen, Y. Li, and C. Zhou, “Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solutions under visible light over Na(BixTa1-

- x)O3 solid-solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 147–152, 2009.
- [232] S. ichiro Fujita, H. Kawamori, D. Honda, H. Yoshida, and M. Arai, "Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO₂ catalysts: Effects of preparation and reaction conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, pp. 818–824, 2016.
- [233] D. Jassby, J. Farner Budarz, and M. Wiesner, "Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 13, pp. 6934–6941, 2012.
- [234] N. Lakshminarasimhan, W. Kim, W. Choi, N. Lakshminarasimhan, W. Kim, and W. Choi, "Effect of the Agglomerated State on the Photocatalytic Hydrogen Production with in Situ Agglomeration of Colloidal TiO Nanoparticles Effect of the Agglomerated State on the Photocatalytic Hydrogen Production with in Situ Agglomeration of Colloidal TiO₂ Na," pp. 20451–20457, 2008.
- [235] G. Li *et al.*, "Effect of the agglomeration of TiO₂nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 2, pp. 342–347, 2010.
- [236] R. a. French, A. R. Jacobson, B. Kim, S. L. Isley, R. L. E. E. Penn, and P. C. Baveye, "Influence of ionic strength, pH, andcation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 1354–1359, 2009.
- [237] V. A. Online, "Nano-size effects on CuO/TiO₂ catalysts for highly efficient H₂ production under solar light irradiation †," no. 5, pp. 9443–9445, 2013.
- [238] B. Y. Sei-ichi, "Photocatalytic Dehydrogenation of Aliphatic Alcohols by Aqueous Suspensions of Platinized Titanium Dioxide," pp. 2467–2474, 1985.
- [239] N. Strataki, V. Bekiari, D. I. Kondarides, and P. Lianos, "Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films," vol. 77, pp. 184–189, 2007.
- [240] A. Yamakata, T. Ishibashi, and J. Onishi, "Effects of water addition on the methanol oxidation on Pt/TiO₂ photocatalyst studied by time-resolved infrared absorption spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 36, pp. 9820–9823, 2003.
- [241] E. Environ, "Environmental Science Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass," pp. 2467–2481, 2011.
- [242] S. E. Braslavsky *et al.*, "Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*, " vol. 83, no. 4, pp. 931–1014, 2011.
- [243] J. J. Duderstadt and W. R. Martin, *Transport theory*. Wiley, 1979.
- [244] V. Uni, C. Nacional, and D. I. V, "Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water," vol. 3654, no. 96, pp. 20043–20050, 1996.
- [245] R. J. Brandi, A. E. Cassano, O. M. Alfano, and I. Introduction, "Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous," pp. 6643–6649, 2005.

- [246] R. Siegel and J. Howell, *Thermal radiation heat transfer: solutions manual*. Taylor & Francis, 2002.
- [247] Z. Jiang *et al.*, "Photodeposition as a facile route to tunable Pt photocatalysts for hydrogen production: on the role of methanol," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 81–88, 2016.
- [248] J. J. Zou, C. Chen, C. J. Liu, Y. P. Zhang, Y. Han, and L. Cui, "Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 27, pp. 3437–3440, 2005.
- [249] Z. Jin, Z. Chen, Q. Li, C. Xi, and X. Zheng, "On the conditions and mechanism of PtO_x formation in the photoinduced conversion of H₂/PtCl₄," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 81, pp. 177–182, 1994.
- [250] A. S. Karakoti, J. E. S. King, A. Vincent, and S. Seal, "Synthesis dependent core level binding energy shift in the oxidation state of platinum coated on ceria-titania and its effect on catalytic decomposition of methanol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 388, no. 1–2, pp. 262–271, 2010.
- [251] E. P. Melián *et al.*, "Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 11737–11748, 2013.
- [252] A. Kubacka, M. J. Muñoz-Batista, M. Fernández-García, S. Obregón, and G. Colón, "Evolution of H₂ photoproduction with Cu content on CuO_x-TiO₂ composite catalysts prepared by a microemulsion method," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 214–222, 2015.
- [253] O. Fontelles-Carceller, M. J. Muñoz-Batista, E. Rodríguez-Castellón, J. C. Conesa, M. Fernández-García, and A. Kubacka, "Measuring and interpreting quantum efficiency for hydrogen photo-production using Pt-titania catalysts," *J. Catal.*, vol. 347, pp. 157–169, Mar. 2017.
- [254] S. Escobedo Salas, B. Serrano Rosales, and H. De Lasa, "Quantum yield with platinum modified TiO₂ photocatalyst for hydrogen production," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140–141, pp. 523–536, 2013.
- [255] J. Liu *et al.*, "Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway," *Science (80-.)*, vol. 347, no. 6225, pp. 970–974, 2015.
- [256] F. J. Knorr, C. C. Mercado, and J. L. Mchale, "Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO₂: Influence of Contacting Solvent and Interfacial Electron Transfer Trap-State Distributions and Carrier Transport in Pure and Mixed-Phase TiO₂: Influence of Contacting Solvent," *J. phys. Chem. C*, vol. 112, no. 100, pp. 12786–12794, 2008.
- [257] C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, and J. L. McHale, "Photoluminescence of Dense Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films: Effect of Doping and Thickness and Relation to Gas Sensing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2281–2288, 2011.
- [258] T. A. Kandiel, R. Dillert, L. Robben, and D. W. Bahnemann, "Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over

- platinized titanium dioxide from aqueous methanol solutions," *Catal. Today*, vol. 161, no. 1, pp. 196–201, 2011.
- [259] C. Xu, W. Yang, Q. Guo, D. Dai, M. Chen, and X. Yang, "Molecular hydrogen formation from photocatalysis of methanol on anatase-TiO₂(101)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 602–605, 2014.
- [260] V. I. Klimov, "Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 26, pp. 6112–6123, 2000.
- [261] Z. Wang *et al.*, "Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 7, p. 2758, 2014.
- [262] U. Caudillo-Flores, M. J. Muñoz-Batista, J. A. Cortés, M. Fernández-García, and A. Kubacka, "UV and visible light driven H₂ photo-production using Nb-doped TiO₂: Comparing Pt and Pd co-catalysts," *Mol. Catal.*, vol. 437, pp. 1–10, 2017.
- [263] W. He *et al.*, "Predicting and identifying reactive oxygen species and electrons for photocatalytic metal sulfide micro-nano structures," *J. Catal.*, vol. 320, no. 1, pp. 97–105, 2014.
- [264] Q. Chen, H. Shi, W. Shi, Y. Xu, and D. Wu, "Enhanced visible photocatalytic activity of titania–silica photocatalysts: effect of carbon and silver doping," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 6, p. 1213, 2012.
- [265] E. G. Janzen, N. Sankuratri, and Y. Kotake, "Chiral spin traps. The spin trapping chemistry of 5-methyl-5-phenylpyrroline- N-oxide (MPPO)," *J. Magn. Reson. - Ser. B*, vol. 111, no. 3, pp. 254–261, 1996.
- [266] M. A. Grela, M. E. J. Coronel, and A. J. Colussi, "Quantitative spin-trapping studies of weakly illuminated titanium dioxide sols. Implications for the mechanism of photocatalysis," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 42, pp. 16940–16946, 1996.
- [267] C. R. López, E. P. Melián, J. A. Ortega Méndez, D. E. Santiago, J. M. Doña Rodríguez, and O. González Díaz, "Comparative study of alcohols as sacrificial agents in H₂ production by heterogeneous photocatalysis using Pt/TiO₂ catalysts," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 312, pp. 45–54, Nov. 2015.
- [268] A. Galin and J. Walendziewski, "Photocatalytic Water Splitting over Pt - TiO₂ in the Presence of Sacrificial Reagents," no. 16, pp. 1143–1147, 2005.

6. Conclusiones generales

En el presente trabajo se realizó un estudio de la foto-generación de H_2 por foto-reformado de alcoholes bajo iluminación solar. Para ello se sintetizaron varios fotocatalizadores basados en TiO_2 , dopados con niobio y sin dopar, posteriormente modificados mediante la deposición de un co-catalizador de platino. Los sistemas Nb- TiO_2 así como el fotocatalizador de referencia sin Nb, se prepararon utilizando un método de microemulsión inversa que provee un adecuado control de las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y electrónicas, para posteriormente por un método de deposición química añadir el metal noble generando el sistema Nb- TiO_2 /Pt. También se estudió un catalizador TiO_2 /Pt donde la titania utilizada es la P25, que es un producto comercial comúnmente utilizado en la literatura como fotocatalizador de referencia. Las series de fotocatalizadores estudiados han demostrado actividad catalítica en el foto-reformado de diferentes alcoholes bajo radiación UV y Visible. Además, se han medido las propiedades ópticas de las suspensiones de fotocatalizador y se ha aplicado un modelado del reactor para la obtención de la eficiencia cuántica verdadera de los distintos sistemas.

A continuación, se caracterizaron los materiales utilizando un conjunto de técnicas que han aportado información químico-física sobre los fotocatalizadores obtenidos.

1. Los análisis de DRX indican la existencia de la fase anatasa para todas las muestras de las series, exceptuando el primer estudio con el material comercial P25 donde también se observa la fase rutilo como es bien conocido.
2. Los resultados obtenidos por fisisorción de N_2 en los diferentes estudios dan unos valores de área superficial, volumen y tamaño de poro de las muestras dopadas similares a las de su muestra de referencia, demostrando además que el soporte no se ve afectado en esas propiedades por la deposición del Pt para todas las muestras estudiadas.
3. Los espectros UV-vis de las muestras dopadas con Nb muestran una absorción de luz en la región UV similar a la del componente de referencia TiO_2 con fase anatasa, donde el Nb no modifica la banda prohibida. Sin embargo, muestran

la ampliación de la absorción de luz a la región del espectro electromagnético correspondiente a la luz visible, esta ampliación se atribuye a la formación de estados localizados dentro de la banda prohibida, inducidos por la presencia del Nb y/o de otros defectos adicionales necesarios para la compensación de la mayor carga de ese catión.

4. Las propiedades ópticas de las suspensiones coloidales del catalizador en el medio de reacción estudiadas para todas las muestras han mostrado comportamientos muy similares.
5. Los estudios de fotoluminiscencia demuestran que la presencia de Nb afecta a la recombinación de cargas en estos sistemas, pero no controla el comportamiento de la actividad y la eficiencia cuántica en la serie de catalizadores estudiados.
6. El análisis realizado con la técnica XPS muestra los estados de oxidación dominantes de los elementos metálicos de las muestras, como son el Ti^{4+} y el Nb^{+5} , así como el estado dominante del metal noble, siendo este $Pt(0)$ para todas las muestras excepto para la P25-2,5Pt (que muestra para el Pt un cierto grado catiónico no superior, en promedio, al de Pt^{2+}).
7. Los estudios realizados por TEM y XEDS muestran las morfologías obtenidas para el metal en las distintas series de catalizadores, obteniendo unos tamaños de partícula del Pt uniformes para todas las muestras, mostrando además una dispersión y distribución de tamaño de partícula buenas. Para el caso del Nb su distribución en las muestras ha sido razonablemente heterogénea, especialmente al ir aumentando el contenido de Nb. Además, la técnica de espectroscopia Raman corroboró la presencia del Nb en la estructura de todas las muestras.
8. Los resultados por espectroscopia paramagnética electrónica (EPR) muestran que cuando la muestra se dopa con Nb hay un aumento en la generación de las especies portadoras de carga que pueden transformar la molécula de sacrificio (cuando ésta está presente); ello ha de ser debido al efecto de

separación de carga y a las propiedades superficiales de los catalizadores con Nb.

Finalmente se estudiaron las propiedades catalíticas de las muestras bajo radiación UV y Visible.

1. Tanto en la serie de P25/Pt como en la de Nb-TiO₂/Pt las muestras presentan una actividad fotocatalítica de producción de H₂ superior a la de sus respectivas referencias sin Pt. Se concluye que la interfaz metal-soporte juega un papel crítico en la activación de carboxilatos y en la separación de las cargas fotogeneradas, y ello controla las propiedades catalíticas.
2. El material 0,025NbTi/Pt es el que muestra los mayores valores de velocidad de foto-generación de H₂ así como una mayor eficiencia cuántica, tanto bajo la radiación UV como visible. En el caso del P25 esto ocurre de la misma manera para la muestra P25-5Pt. En esta serie, el Pt ha aumentado 100 veces el rendimiento respecto al material P25 sin dicho co-catalizador. En cuanto a las muestras de NbTi/Pt utilizando metanol como agente de sacrificio en las condiciones óptimas se ha conseguido una eficiencia cuántica máxima de 6,5% y 3,0% para Uv y Vis, respectivamente. Para este mismo sistema utilizando también etanol e isopropanol la muestra dopada con niobio presenta un rendimiento mejorado con valores de eficiencia cuántica entre aproximadamente 1-5%, siendo mejores que las reportadas anteriormente. En este caso el Nb parece tener un papel relevante en las propiedades de superficie y por ende en las propiedades catalíticas de los sistemas.
3. En las muestras Ti y Nb estudiadas con distintos alcoholes los sistemas muestran una mayor selectividad hacia la obtención de ácido fórmico para el caso del metanol, acetaldehído para el del etanol y acetona para el 2-propanol. En este último caso no se forma ningún tipo de carboxilato, esto demuestra la importancia de la presencia de hidrógenos en posición alfa al grupo OH para continuar el ataque a la molécula orgánica.

4. Se ha demostrado que la termodinámica de la interacción entre el catalizador de (Ti,Nb) y el alcohol de sacrificio impulsa la eficiencia cuántica y las velocidades de reacción en los sistemas estudiados.

De este modo, se confirma el interés del foto-reformado de alcoholes, siendo posible la mejora de su eficiencia a través de un estudio cuidadoso de dopantes, métodos preparativos, etc. Finalmente, la eficiencia del co-catalizador y las modificaciones del titanio con Nb permiten mejorar el aprovechamiento de la luz solar.